CHARAKTERISIERUNG VON HETEROGENEN OBERFLÄCHEN MIT HILFE VON ADSORBIERTEM XENON: ZUSAMMENHANG VON OBERFLÄCHENSTRUKTUR, REAKTIVITÄT UND ADSORBATEIGENSCHAFTEN

Stefan-Marcel Daiser

Diss München
1984

Charakterisierung von heterogenen Oberflächen mit Hilfe von adsorbiertem Xenon: Zusammenhang von Oberflächenstruktur, Reaktivität und Adsorbateigenschaften

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Fakultät

für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Stefan-Marcel Daiser

aus München

Januar 1984

Berichterstatter: 1. Professor Dr. K. Wandelt

2. Professor Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen

Prüfung: 8. Februar 1984

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1981 bis August 1983 am Institut für Physikalische Chemie der Universität München, unter Leitung von Prof. Dr. K. Wandelt und Prof. Dr. G. Ertl angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K. Wandelt und Herrn Prof. Dr. G. Ertl danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, ihr stetes Interesse am Fortgang der Experimente, für viele wertvolle Ratschläge und Diskussionen und für ihre großzügige materielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ferner Herrn Dr. R. Miranda und Herrn Dr. E.V. Albano für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und allen Mitarbeitern für die kollegiale Atmosphäre in unserer Gruppe.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. J. Hulse für die freundliche Überlassung seines Computerprogrammes. Der Stiftung "Stipendien-Fonds der Chemischen Industrie" danke ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt und des Elektronik-Labors, namentlich Herrn H. Herz, bin ich für ihre Hilfe während des Aufbaus der Apparatur dankbar.

Für Reinhild und meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Einführung		
1.	Einleitung	1
2.	Experimentelles	3
2.1	Untersuchungsmethoden	3
2.1.1	Photoelektronenspektroskopie (UPS)	3
2.1.2	Austrittsarbeitsänderung ($\Delta\varphi$)	9
2.1.3	Augerelektronenspektroskopie (AES)	11
2.1.4	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	15
2.1.5	Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	16
2.2	Experimenteller Aufbau	19
2.2.1	UHV-System	19
2.2.2	Untersuchungseinrichtungen	22
2.2.3	Helium-Kühlung	23
2.2.4	Probenhalterung	27
2.2.5	Probenpräparation	3o
2.2.5.1	Metalle	3o
2.2.5.1.1	Gestufte Oberflächen	3o
2.2.5.1.2	Aufgedampfte Filme	32
2.2.5.2	Adsorbate	34
2.2.5.2.1	Anorganische Gase	34
2.2.5.2.2	Organische Substanzen	35
2.2.5.2.3	Definition von Dosis und Bedeckung	36

Seite

3. Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX) 37

3.1 Einführung und Überblick 37

3.2 Die Anwendung von PAX bei der Charakterisierung heterogener Oberflächen 43

Untersuchungsergebnisse und Diskussion

4. Die Xenon Adsorption auf einer regelmäßig gestuften Metalloberfläche: Pd(s)[8(1oo)x(11o)] 47

4.1 Vorbemerkung 47

4.2 Experimentelle Ergebnisse 48

4.2.1 Geometrische Charakterisierung der Oberfläche 48

4.2.2 Gleichgewichtsmessungen: Adsorptionsisobaren 54

4.2.3 Austrittsarbeitsänderungen ($\Delta\varphi$) 71

4.2.4 Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX) 73

4.2.5 Auger-Resultate 8o

4.3 Diskussion 83

4.3.1 LEED Muster 83

4.3.2 Unterschiede in der Adsorptionsenergie zwischen Terrassen und Stufen 84

4.3.3 Variation der Adsorptionsenergie mit der Bedeckung innerhalb der 1. Schicht 87

Seite

4.3.4 Die Adsorptionsenergie in der 2. Schicht und in der Multischicht 89

4.3.5 Der "Roughening" Effekt 93

4.3.6 Die Entropie der adsorbierten Schichten 95

4.3.7 Beziehung zwischen dem Frequenzfaktor ν und der Adsorptionsentropie S_{ad} 1oo

5. Der katalytische Effekt von gestuften Flächen 1o3

5.1 Das System Sauerstoff - Pt(s)[2o(111)x(111)] 1o3

5.1.1 Vorbemerkung 1o3

5.1.2 Experimentelle Ergebnisse 1o4

5.1.2.1 Geometrische Charakterisierung der Oberfläche und "Titration" der Stufen mit Xenon 1o4

5.1.2.2 Sauerstoff Adsorption 112

5.1.2.3 Koadsorption von Xenon mit Sauerstoff 118

5.1.3 Diskussion der beiden Sauerstoff-Spezies 119

5.2 Das System Acetylen-Benzol-Pd(s)[8(1oo)x(11o)] 125

5.2.1 Vorbemerkung 125

5.2.2 Experimentelle Ergebnisse 127

5.2.2.1 Benzol Adsorption 127

5.2.2.2 Acetylen Adsorption 132

Seite

5.2.2.3 Koadsorption von Xenon mit Benzol 139

5.2.2.4 Koadsorption von Xenon mit Acetylen 142

5.2.3 Diskussion 148

5.2.3.1 Natur der verschiedenen Acetylen-Spezies 148

5.2.3.2 Trimerisierung von Acetylen zu Benzol 161

5.2.3.3 Korrelation zwischen Xe-Bindungsenergie und Austrittsarbeit des Substrats 164

5.3 Der lokale katalytische Effekt der Stufenplätze 169

6. Die Topographie kalt präparierter Silberfilme: Aufklärung der Natur von SERS aktiven Adsorptionsplätzen 171

6.1 Vorbemerkung 171

6.2 Experimentelle Ergebnisse 177

6.2.1 Reine Silberfilme 177

6.2.2 Charakterisierung der Filme mit Hilfe von Xenon 181

6.2.2.1 Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX) 181

6.2.2.2 Austrittsarbeitsänderungen ($\Delta\Phi$) 189

6.2.2.3 Auger-Messungen 19o

6.2.2.4 TDS-Untersuchungen 192

6.2.2.5 Die Abhängigkeit der Xe TDS- und AES-Ergebnisse von der Dicke der Silberfilme 199

		Seite
6.2.3	Pyridin Adsorption	2o4
6.2.3.1	Photoemission (UPS)	2o4
6.2.3.2	Austrittsarbeitsänderungen ($\Delta\varphi$)	213
6.2.3.3	TDS-Untersuchungen	215
6.2.4	Koadsorption von Xenon mit Pyridin	218
6.2.4.1	UPS und TDS-Ergebnisse	218
6.2.4.2	Oberflächendiffusion von Pyridin	226
6.3	Diskussion	229
6.3.1	Porosität der Ag-Filme	229
6.3.2	Bedeutung der Poren für SERS	233
6.3.3	Diskussion einiger ausgewählter SERS Messungen	238
6.3.4	Anwendung des Porenkonzepts auf andere SERS aktive Systeme	24o
6.3.5	Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Pyridin Oberflächendiffusion auf den porösen Ag-Filmen	242
6.3.6	Einfluß des Koadsorbats auf die Position des Xenon $5p_{1/2}$-Signals und seine Verschiebung mit steigender Xenon Bedeckung	246

Zusammenfassung

7.	Zusammenfassung	249
8.	Literaturverzeichnis	253
Anhang:	Beschreibung des Computerprogrammes "R SPEC NEW"	275

Einführung

1. Einleitung

Die heterogene Katalyse spielt in der chemischen Industrie eine bedeutende wirtschaftliche Rolle. 8o % aller chemischen Produkte werden mit Hilfe der heterogenen Katalyse hergestellt. Ökologisch wird die Reinigung von Autoabgasen immer dringender. Abgaskatalysatoren werden in der BRD schon in naher Zukunft vom Gesetzgeber zwingend vorgeschrieben /1a-1d/. Abgesehen von wenigen Ausnahmen z.B. Ammoniak-Synthese /2a-2c/ ist andererseits das akademische Verständnis der "heterogenen Katalyse" äußerst unvollständig. Versuche, die Abfolge der chemischen Elementarprozesse einer Reaktion kennen- und verstehen zu lernen, beschränken sich dabei häufig auf Modelluntersuchungen an homogenen Einkristallflächen, z.B. von Metallen. Die Oberflächen realer Katalysatoren sind aber im hohen Maße heterogen. Dabei weiß man schon seit langem, daß an diesen heterogenen Oberflächen sogenannte "aktive Zentren" eine entscheidende Rolle spielen können. Als aktive Zentren können bestimmte Kationen, Anionen, Defekte, auch Verunreinigungen etc. fungieren. An Metall-Oberflächen spielen atomare Strukturdefekte eine große Rolle /1o3-1o5/. Für das Verständnis der heterogenen Katalyse an Metallkatalysatoren ist daher allein schon eine vollständige strukturelle und elektronische Charakterisierung ihrer Oberfläche selbst im atomaren Maßstab eine grundlegende Voraussetzung.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die Eigenschaften von adsorbierten Xenon Atomen (siehe Kapitel 3) ausgenützt wer-

den können, um heterogene Oberflächen zu charakterisieren. Nachdem die "Oberflächensonde" Xenon schon früher sehr erfolgreich zur Erforschung homogener und leicht heterogener Metalloberflächen eingesetzt wurde /13-18/, zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, daß Xenon auch zur Strukturaufklärung von komplizierteren heterogenen Metalloberflächen sowie zur Bestimmung der Natur adsorbierter Spezies auf ihnen mit Erfolg verwendet werden kann. Die Xenon-Technik hat dabei gegenüber der anderen, neuen, besonders defektempfindlichen Oberflächensonde, dem Tunnelmikroskop /8oa-8of/, den Vorteil, daß sie apparativ erheblich weniger aufwendig ist.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt organisiert: Im nachfolgenden Kapitel 2 erfolgt zunächst eine kurze Beschreibung der verwendeten Untersuchungsmethoden, daran anschließend wird der experimentelle Aufbau - unter besonderer Berücksichtigung der neu installierten Helium Kühlung - skizziert. In Abschnitt 3 erfolgt eine Beschreibung der Oberflächensonde Xenon, wobei der Schwerpunkt auf der Photoemission von adsorbiertem Xenon liegt. Die Kapitel 4 bis 6 bringen die Meßdaten, die Auswertung und die Diskussion für verschiedene heterogene Systeme. Die Beispiele sind nach zunehmender Komplexität geordnet. Im Kapitel 4 wird zunächst die Thermodynamik von adsorbiertem Xenon auf einer regelmäßig gestuften Pd-Fläche präsentiert. Im anschließenden Kapitel 5 werden dann 2 gestufte Flächen (Pd und Pt) vorgestellt, auf denen gesteigerte katalytische Aktivität hinsichtlich der erleichterten Dissoziation von

Sauerstoff und Acetylen an den Stufen beobachtet wird. Diese Aktivitätssteigerung wird anhand der Ergebnisse der Koadsorption von Xenon mit Sauerstoff, Acetylen und Benzol aufgezeigt. Im Kapitel 6 wird Xenon zunächst zur Charakterisierung von porösen Ag-Filmen eingesetzt. Durch ergänzende Adsorption und Absorption von Pyridin auf diesen Ag-Filmen wird der Zusammenhang zwischen Porosität und oberflächenverstärkter Ramanstreuung (Surface enhanced Raman scattering: SERS) zum ersten Mal aufgezeigt. Den Schluß dieser Arbeit bilden die Zusammenfassung, das Literaturverzeichnis und die Beschreibung des verwendeten Computerprogrammes.

2. Experimentelles

2.1 Untersuchungseinrichtungen

2.1.1 Photoelektronenspektroskopie (UPS)

Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie besteht darin, daß eine Probe mit monochromatischem Licht genügender Energie bestrahlt wird und die emittierten Elektronen bezüglich ihrer kinetischen Energie spektroskopiert werden. Als Ergebnis der Photoionisationsprozesse, die sich in der Probe abspielen, werden nicht nur primäre Photoelektronen, die elastisch oder inelastisch gestreut werden können, von der Probe emittiert, sondern auch Auger- und Sekundärelektronen. Photoelektronen können im Prinzip gemäß den folgenden drei Parametern /48a/

analysiert werden:

1. Die Verteilung der kinetischen Energie.
2. Die Winkelverteilung, sowohl bezüglich der einfallenden Strahlung, als auch der Detektionsrichtung.
3. Die Spinpolarisation.

Die meisten der experimentellen Daten, die bis heute gesammelt worden sind, nutzen die Informationen über die kinetische Energie Verteilung.

Das Energieerhaltungsprinzip für den photoelektrischen Prozeß kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$h\nu = E^f(k) - E^i + E_{kin} \qquad \text{(Gl. 4.1)}$$

wobei $h\nu$ die Energie des einfallenden Photons ist; $E^f(k)$ ist die Total-Energie des Endzustandes mit einem Loch in der k-ten Unterschale oder Band, E^i ist die Total-Energie des Anfangszustandes und E_{kin} ist schließlich die kinetische Energie des Photoelektrons. Die Elektronenbindungsenergie E_B wird bei metallischen Proben in Bezug auf das Ferminiveau (E_F) gemessen. Wenn E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons ist, wie sie im Elektronenanalysator gemessen wird, dann muß die Austrittsar-

---

Figuren sind zum leichteren Auffinden nach ihrer Seitenzahl benannt. Das Gleiche gilt für Tabellen und Gleichungen.

beit des Analysators φ_A in die Energiegleichung mit einbezogen werden:

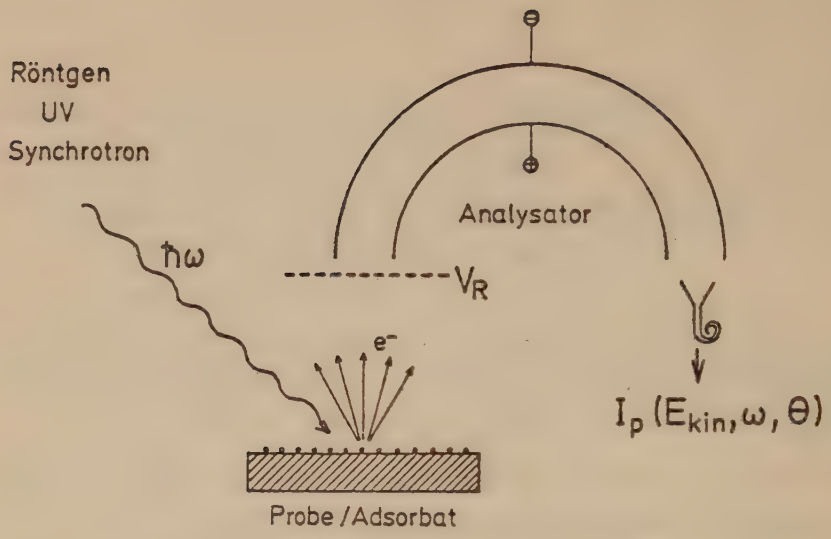
$$h\nu = E_B + E_{kin} + \varphi_A \qquad \text{(Gl. 5.1)}$$

Die Wahl von $h\nu$ bestimmt die maximale Bindungsenergie, bis zu der die elektronische Struktur der Probe untersucht werden kann.
Aufgrund der unterschiedlichen Energie der anregenden Strahlung unterteilt man die Photoelektronenspektroskopie in zwei Bereiche:

a) UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy)
Hierbei werden Gasentladungslampen oder Synchrotonstrahlung als Quelle für Photonen mit Energien von $\leq$ 1oo eV verwendet.

b) XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)
auch ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) genannt, wodurch ihre wichtige chemische Anwendung betont wird.

Zur Anregung wird hier meist die Al-K_α-Linie (1487 eV) oder die Mg-K_α-Linie (1254 eV) verwendet, wobei wegen der wesentlich höheren Photonenenergie auch Elektronen aus tieferliegenden Energieniveaus herausgelöst werden, deren Energien substanzspezifisch sind und daher eine chemische Analyse ermöglichen.



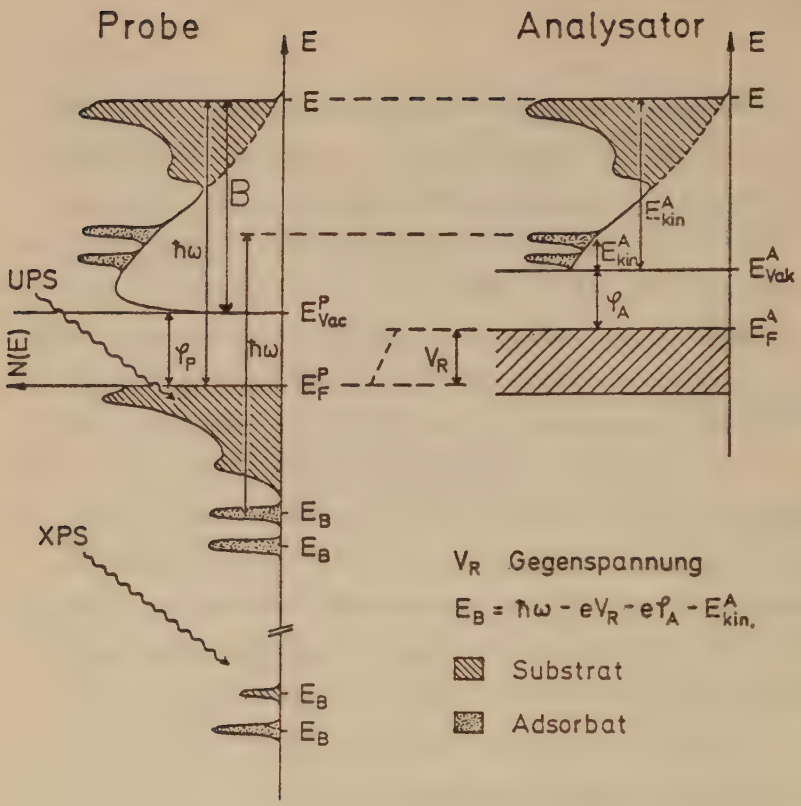
Figur 6: Prinzip und Meßanordnung für die Photoelektronenspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die UPS-Methode verwendet. Die experimentelle Anordnung für diese Spektroskopie zeigt schematisch Figur 6. Die wesentlichen Komponenten sind die Lichtquelle, der Energieanalysator und die Probe selbst. Die Photonen werden durch eine differentiell gepumpte Gasentladungslampe erzeugt und es stehen bei Verwendung verschiedener Edelgase mehrere Photonenenergien zur Verfügung. Hier wurde mit den Resonanzlinien des He gearbeitet. Eine Helium-Entladung bei einem Druck von ungefähr 1 Torr hat eine vorherrschende Linie bei 21.22 eV (He I). Wenn der Druck erniedrigt wird, kann die korrespondierende Linie von He^+ bei 4o.81 eV (He II) mit hoher Intensität angeregt werden. Die Einfallsrichtung der Photonen wie auch die Nachweisrichtung der Elektronen sind et-

wa 45° gegen die Flächennormale der Probe geneigt. Die Energieanalyse der Photoelektronen wird mit einem elektrostatischen Halbkugelanalysator durchgeführt, bei dem durch die an den Halbkugeln angelegte Spannung die kinetische Energie der transmittierten Elektronen definiert wird, welche über ein Channeltron nachgewiesen werden. Die Elektronen gelangen durch einen Eintrittsspalt in den Analysator, dessen Größe zusammen mit der Transmissionsenergie die Auflösung des Analysators bestimmt. Um diese konstant zu halten, werden die von der Probe kommenden Photoelektronen durch eine Gegenspannung V_R auf eine frei wählbare, aber während der Messung konstant gehaltene, kinetische Energie E^A_{kin} abgebremst oder beschleunigt. In Figur 8 ist das Energieschema für diesen Vorgang zu sehen. Man erkennt, daß unter Berücksichtigung von V_R für E_B gilt:

$$E_B = \hbar\omega - (eV_R + e\,\varphi_A + E^A_{kin}) \qquad \text{(Gl. 7.1)}$$

Es ist sinnvoll, den Einsatz der Emission, der definitionsgemäß von Elektronen herrührt, die vom Ferminiveau emittiert werden, als Nullpunkt der Energieskala zu benutzen. Figur 8 ist ebenfalls zu entnehmen, daß folglich die unmittelbar am Ferminiveau ausgelösten Elektronen auch die maximale kinetische Energie besitzen. Dem Spektrum der durch den Photoionisationsprozeß selbst erzeugten Elektronen ist ein großer Anteil von inelastisch gestreuten und durch Kaskadenprozesse vervielfachten Elektronen überlagert, der ebenfalls in Figur 8 eingezeich-



Figur 8: Schematische Darstellung der Entstehung eines Photoelektronenspektrums und Energiebilanz bei der Photoelektronenspektroskopie von Festkörperoberflächen.

net ist. Adsorbierte Moleküle oder Atome auf der Metalloberfläche bedingen bei den Bindungsenergien ihrer bindenden oder nicht-bindenden Orbitale eine Erhöhung der Zustandsdichte, was sich durch Zusatzemission von Photoelektronen bemerkbar macht. Auch dieser Effekt ist in Figur 8 eingetragen. Die Informationstiefe von UPS an einer Oberfläche beträgt 2-3 Atom-

lagen und wird durch die Ausdringtiefe der angeregten Elektronen bestimmt /45/. Einen umfassenden Überblick zur Theorie von Photoelektronenspektren vermitteln die Bücher von Rabalais, Cardona, Ibach, Turner, Feuerbacher /19a-19e/ und die Übersichtsartikel von Hagström und Eastman /48a,48b/.
In der vorliegenden Arbeit wurde die Aufnahme der Photoelektronenspektren durch einen DEC-pdp 11 Computer gesteuert, der insbesondere auch die Durchführung von Routinemaßnahmen bei der UPS-Datenverarbeitung erlaubte, wie z.B. Subtraktion des Untergrundes, Integrationen, Differentiationen und am wichtigsten für die vorliegende Arbeit, die Entfaltung der überlappenden Emissionspeaks von koexistierenden Xenon-Adsorptionszuständen. Im Anhang dieser Arbeit befinden sich genauere Erläuterungen zu dem hauptsächlich verwendeten Computerprogramm.

2.1.2 Austrittsarbeitsänderung ($\Delta\varphi$)

Die Elektronen-Austrittsarbeit ist die Mindestenergie, die aufgebracht werden muß, um ein Metallelektron vom obersten besetzten Elektronenzustand, dem Ferminiveau E_F, in das Kontinuum des Vakuums anzuheben /44/. Vakuum heißt hier der Bereich außerhalb der Probe, der weit genug von der Oberfläche entfernt ist, damit sich das Elektron in Ruhe unendlich weit von der Oberfläche aufhält. Diese Größe wird empfindlich durch die Ausbildung von Oberflächendipolen beeinflußt, die bei der Adsorption von Gasen auf Metalloberflächen häufig auftreten. Adsorption ergibt gewöhnlich eine Änderung der Austrittsarbeit

$\Delta\varphi$, die Werte von wenigen Zehntel eV bis über 3 eV annehmen kann. Da $\Delta\varphi$ individuellen Adsorbatkomplexen zugeordnet und mit hoher Genauigkeit (~1 meV) gemessen werden kann /45,46/, kann diese Meßgröße als Monitor für die relative Bedeckung verwendet werden. Der absolute Bedeckungsgrad läßt sich aber erst durch eine Korrelation von $\Delta\varphi$ mit anderen Daten bestimmen. Aus Größe und Richtung der Austrittsarbeitsänderung $\Delta\varphi$ kann auf das Dipolmoment $\mu = qxl$ (Gl. 1o) des Adsorbatkomplexes geschlossen werden. Außerdem kann noch ein Elektronenübertrag q abgeschätzt werden, wenn der Bindungsabstand l bekannt ist.

Die Austrittsarbeit φ und selbstverständlich auch die Austrittsarbeitsänderung $\Delta\varphi$ sind makroskopisch gemessene Größen. Unter makroskopisch wird die Mittelung über die gesamte Oberfläche verstanden.

Eine Vielzahl von Methoden existiert für die Messung der Austrittsarbeit und ihrer Änderung /45,46/. Diese Methoden kann man in zwei Klassen einteilen:

1. Verfahren, die die absolute Bestimmung von φ erlauben (Photoemission, Feldemission) und
2. solche, mit denen nur Änderungen $\Delta\varphi$ gegen einen Referenzzustand gemessen werden können (z.B. Schwingkondensatormethode nach Kelvin).

In der vorliegenden Arbeit wird die absolute Austrittsarbeit der Differenz zwischen der Energie des einfallenden Photons $h\nu$

= 21,2 eV und der Breite B des dazugehörigen UP-Spektrums:
$\varphi = h\nu - B$ entnommen (s. Figur 8).
Austrittsarbeitsänderungen, die durch das Adsorbat induziert werden, werden durch Verschiebungen der niederenergetischen Abrißkante der Photoemissionsspektren gemessen. Absolute Werte für die Austrittsarbeit, die in dieser Arbeit zitiert werden, sind nur innerhalb $\pm$ 1oo meV korrekt; diese relativ niedrige Genauigkeit ergibt sich aus experimentellen Schwierigkeiten.

So ist z.B. die Lage der Abrißkante vom Nachweiswinkel abhängig /47/. Xenon induzierte Austrittsarbeitsänderungen, $\Delta\varphi$, werden jedoch bei konstanter Probenposition aufgezeichnet und sind verläßlich innerhalb $\pm$ 2o meV.

2.1.3 Augerelektronenspektroskopie (AES)

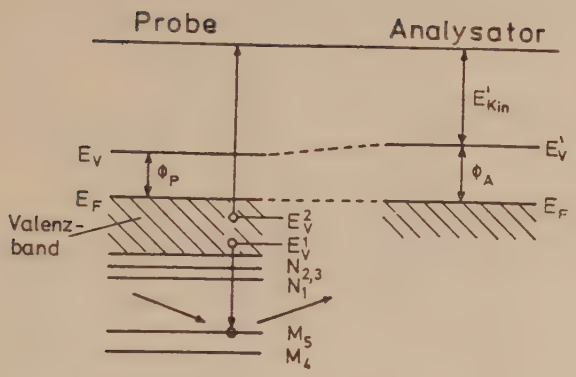
Die routinemäßig eingesetzte Augerelektronenspektroskopie ist derzeit die bedeutendste Standardmethode zur chemischen Analyse von Oberflächen. Der Augerprozeß läßt sich folgendermaßen beschreiben, exemplarisch dargestellt anhand des Pd-$M_5N_{4,5}N_{4,5}$-Augerübergangs:
Beschießt man Atome mit Elektronen oder Röntgenquanten hoher Energie, so können Elektronen aus inneren Schalen emittiert werden. Im vorliegenden Fall wird Palladium im M_5-Niveau (Figur 13) ionisiert. Das einfach ionisierte Atom kann aus dem angeregten Zustand in seinen Grundzustand zurückkehren, indem

ein Elektron aus einem höheren Niveau (hier $N_{4,5}$) in das freie Loch im M_5-Niveau fällt. Die dabei freiwerdende Energie wird - in Konkurrenz zur Emission eines Röntgenquants - strahlungslos auf ein anderes Elektron übertragen (hier im $N_{4,5}$-Niveau), das mit einer entsprechenden kinetischen Energie emittiert wird. Der Übergang wird nach den beteiligten Niveaus benannt. Es ist noch zu berücksichtigen, daß hier die $N_{4,5}$-Niveaus das Valenzband darstellen, so daß alternativ auch die Bezeichnung Pd-M_5VV-Übergang möglich ist. Die Energiebilanz für diesen Übergang lautet:

$$E_{kin} = E_{M_5} - E_V - E_V - e \cdot \varphi_A \qquad \text{(Gl. 12)}$$

da das emittierte Elektron hinsichtlich seiner kinetischen Energie selektiert wird.

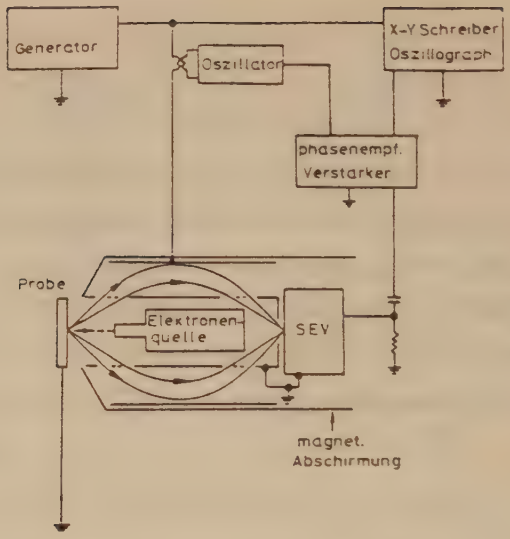
Im Augerprozeß sind Elektronen dreier Niveaus beteiligt, und es hinterbleibt ein doppelt ionsiertes Atom. Die Augersignale sind daher relativ breit und ihre Energie ergibt sich nicht einfach aus Niveauschemata neutraler Atome. Im allgemeinen charakterisiert man differenzierte Augerpeaks durch die Energie ihres hochenergetischen Minimums und die Angabe der drei zugrundeliegenden Niveaus. Charakteristische Energien E_{kin} sind für die meisten Elemente tabelliert und erlauben somit eine qualitative chemische Analyse /21-23/. Eine quantitative Auswertung erfolgt am einfachsten, indem man die Höhe des differenzierten Signals (Maximum-Minimum-Abstand) benutzt /24,25/,



Figur 13: Schematische Darstellung des PD-$M_5N_{4,5}N_{4,5}$-Auger-übergangs

u.a. vorausgesetzt die Peakform ist konstant. Die Informationstiefe von AES an einer Oberfläche beträgt 2-4 Atomlagen und wird wie bei UPS durch die Ausdringtiefe der angeregten Elektronen /45/ bestimmt.

In Figur 14 wird die bei den vorliegenden Untersuchungen benutzte Meßanordnung dargestellt. Die geerdete Probe wird mit senkrecht einfallenden Elektronen der Energie 2 KeV beschossen, der Nachweis der Augerelektronen erfolgt mit Hilfe eines CMA- (Cylindrical Mirror Analyzer, Zylindrischer Spiegel Analysator) Elektronenspektrometers. Der CMA besteht aus einem mit ringförmigen Eintritts- und Austrittsschlitzen versehenen, geerdeten, inneren Zylinder und einem Koaxialen, äußeren Zylinder, an dem eine Gegenspannung durchgefahren wird. Als Elektronen-



Figur 14: AES-Meßanordnung mit Zylinderanalysator

quelle findet eine koaxiale Innenquelle Verwendung. Ein Elektronenvervielfacher (Multiplier) dient als Kollektor. Der Analysator wurde bei konstanter Auflösung, etwa o.6 % betrieben. Der Primärelektronenstrom wurde mit $\leq$ 3µA sehr niedrig gewählt, um lokale Heizeffekte zu minimisieren. Die Gegenspannung wurde zusätzlich mit ca. 1ooo Hz und einer Amplitude von $\leq$ 2 Volt moduliert. Mit Hilfe der frequenzempfindlichen Lock-In Technik können die den Kollektor erreichenden Ströme empfindlich registriert werden. Die Verteilung dN(E)/dE wurde auf einem X-Y-Schreiber registriert.

In dieser Arbeit diente die Augerelektronenspektroskopie nicht nur zur qualitativen Identifizierung der Zusammensetzung der Probenoberfläche, sondern auch zur quantitativen Ermittlung

der Xenon-Bedeckung bei der Aufnahme von Adsorptionsisobaren sowie zur Bestimmung der aufgedampften Silber Schichtdicke.

2.1.4 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Mit dieser Untersuchungsmethode können Aussagen über die geometrische Struktur des Substrates und des Adsorbates gemacht werden. In der vorliegenden Arbeit spielt LEED (Low energy electron diffraction) jedoch nur eine untergeordnete Rolle, da diese Methode bei defektreichen Oberflächen - um solche handelt es sich hier vorwiegend - oft versagt.
LEED wird hier im wesentlichen dazu verwendet, um die Geometrie von reinen gestuften Metalloberflächen genau aufzuklären, und um die Strukturen von Xe Adsorptionsschichten auf diesen Flächen zu ermitteln. Die Auswertung des LEED Musters einer gestuften Fläche erfolgt hier gemäß dem Verfahren von Henzler /28-32/. Voraussetzung für diese Auswertung ist, daß die periodischen Bereiche größer sein müssen als die Kohärenzbreite der Elektronen (~ 100 Å). Regelmäßig gestufte Oberflächen ergeben im LEED bei bestimmten Energien eine Aufspaltung der Einfachreflexe in Doppelreflexe (siehe Figur 49). Die Terrassenbreite wird gemäß dem Henzler'schen Verfahren aus der Aufspaltung des O,O-Reflexes bestimmt. Je größer die Aufspaltung dieses Spots, um so kleiner ist die Terrassenbreite. Verändert man die Primärelektronenenergie kontinuierlich von kleinen zu großen Werten, so beobachtet man einen periodischen Wechsel vom Einfachreflex zum Doppelreflex für jeden individuellen

Spot. Die Stufenhöhe wird durch diese Variation der Primärelektronenenergie erhalten. Die Stufenrichtung wird direkt aus dem LEED Bild ermittelt. Die Richtung der Stufe verläuft immer senkrecht zur Reflexaufspaltung (siehe Figur 49). Der Vicinalwinkel ($\triangleq$ Neigungswinkel zwischen glatter Basisfläche und Vicinalfläche) ergibt sich nach Kenntnis der einzelnen Variablen zwangslos aus einer tan-Beziehung. Zur Beschreibung von regelmäßig gestuften Oberflächen verwendet man nach Somorjai et.al. /33/ eine Nomenklatur, welche die Terrassenorientierung, die Terrassenbreite, die Stufenorientierung und die Stufenhöhe genau angibt (siehe auch Kapitel 4 und 5).

2.1.5 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Mit Hilfe dieser Methode kann man auf experimentell einfache Weise die Desorptionskinetik und daraus die Wechselwirkungsenergien zwischen Adsorbat und Substrat sowie zwischen den Adsorbatteilchen untereinander näher untersuchen. Anwendung und Auswertung dieser Spektroskopie, die mit zu den "experimentell einfachsten" Spektroskopien auf dem Gebiet der Oberflächenforschung zählt, werden in einer Reihe von Übersichtsartikeln /36-41/ umfassend beschrieben.

Eine mit Adsorbat bedeckte Oberfläche wird kontinuierlich aufgeheizt, bis bei einer bestimmten Temperatur T_p die adsorbierten Teilchen desorbieren. Der dadurch verursachte Anstieg des Partialdrucks wird mit Hilfe eines Massenspektrometers verfolgt und als Funktion von Zeit bzw. Temperatur aufgetragen.

Aus diesen thermischen Desorptionsspektren lassen sich Aussagen über den präexponentiellen Faktor (Frequenzfaktor), die Aktivierungsenergie und die formale Ordnung der Desorption gewinnen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Auswertung von TD-Spektren nach dem Verfahren von Redhead /42,43/ gewählt. Voraussetzung des Redhead'schen Auswerteverfahrens ist, daß E_d und ν nicht abhängig von der Bedeckung sind. Weiterhin darf keine Readsorption einmal desorbierter Teilchen eintreten, außerdem muß bei der Analyse einer Schar von TD-Spektren die formale Ordnung festgelegt werden (meist aufgrund des Verhaltens von T_p).

Nach Redhead ist die Desorptionsrate N für eine Desorptionsreaktion 1. Ordnung durch den folgenden Arrheniusansatz gegeben:

$$N = \frac{-d\sigma}{dt} = \nu \cdot \sigma \cdot \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \qquad \text{(Gl. 17)}$$

N : Desorptionsrate (Moleküle/$cm^2 \cdot$ sec)

σ : Oberflächenbedeckung (Moleküle/cm^2)

ν : Frequenzfaktor (sec^{-1})

E_d: Aktivierungsenergie der Desorption (cal/Mol)

Aus dieser Gleichung kann man durch Differenzieren und mit der Bedingung für das Desorptionsmaximum (dN/dt = O) bei $T=T_p$ folgende Beziehung für Desorption nach erster Ordnung ableiten:

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \frac{\nu_1}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_p}\right) \qquad \text{(Gl. 18.1)}$$

T_p: Temperatur der maximalen Desorptionsrate

β : Aufheizrate, (dT/dt) an der Stelle T_p.

Die Gleichung gilt für linearen Temperaturanstieg ($T=T_o+\beta x t$). Bei Vernachlässigung kleinerer Terme erhält man schließlich aus obiger Gleichung folgende Beziehung:

$$\frac{E_d}{RxT_p} = \ln\frac{\nu_1}{\beta} + \ln\left(\frac{T_p}{\ln\frac{\nu_1}{\beta}}\right) \qquad \text{(Gl. 18.2)}$$

T_p und β ergeben sich aus dem Experiment. Für Desorption nach erster Ordnung bleibt T_p konstant für verschiedene Bedeckungen, solange E_d und ν sich nicht ändern. E_d kann leicht bestimmt werden, wenn ν bekannt ist. Zur groben Abschätzung von E_d hat sich eine Faustregel bewährt, in der $\nu = 1o^{+13}sec^{-1}$ angenommen wird:

$$E_d \approx o.o6 \times T_p \text{ [kcal/Mol]} \qquad \text{(Gl. 18.3)}$$

Absolute Aussagen bezüglich der Adsorptionsenergie, ohne Kenntnis des Frequenzfaktors lassen sich z.B. über Adsorptionsisobaren (siehe Kapitel 4) gewinnen. Umgekehrt kann man durch Ver-

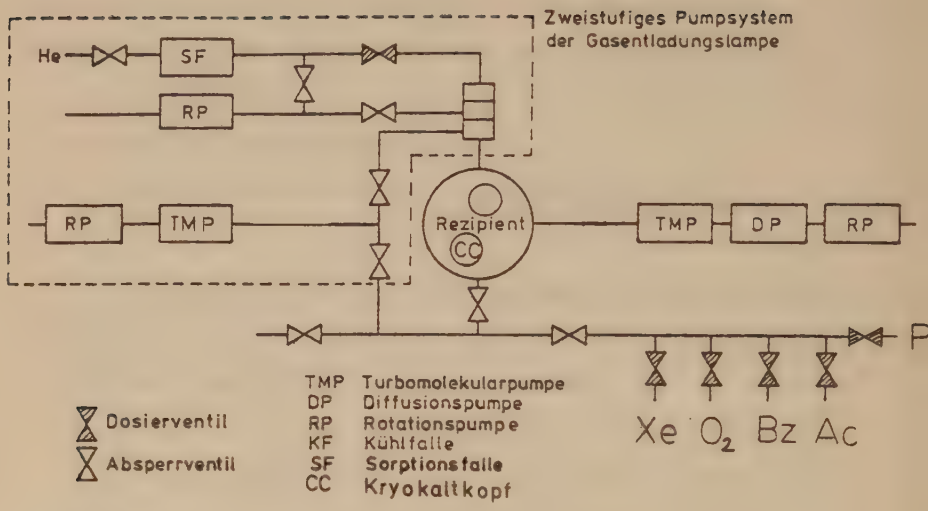
wendung der " ν unabhängig" bestimmten Adsorptionsenergie nach Clausius-Clapeyron bei der Analyse von TDS-Daten den Frequenzfaktor berechnen.

2.2 Experimenteller Aufbau

Die Untersuchungen wurden in 2 verschiedenen Ganzmetall-Ultrahochvakuumanlagen durchgeführt. Die Messungen mit dem gestuften Platinkristall wurden in einer Mu-Metallkammer der Firma Vacuum Generators, deren Probenkühlung mit flüssigem Stickstoff arbeitete, durchgeführt. Genaue Beschreibungen und Erläuterungen zu dieser Anlage befinden sich in der Literatur /51-53/. In dieser Arbeit erfolgt ausschließlich eine genaue Beschreibung einer neu aufgebauten Ultrahochvakuumanlage mit Helium-Refrigerator-Kühlung, in der der größte Teil aller Messungen durchgeführt wurde.

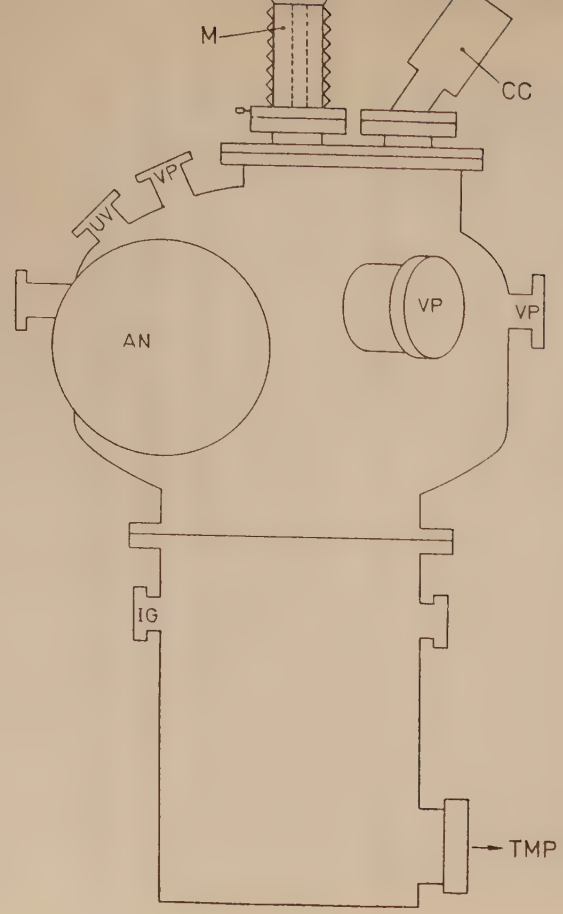
2.2.1 UHV-System

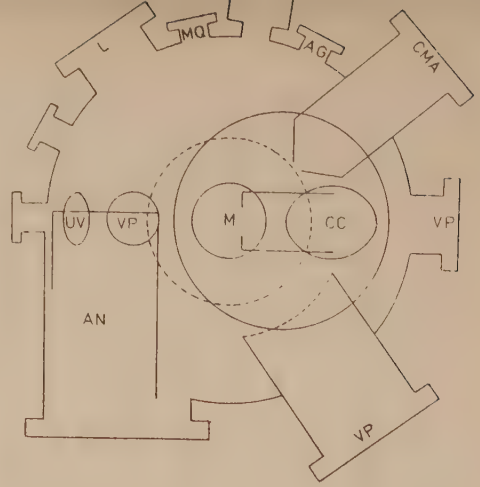
Die neu aufgebaute Anlage bestand aus einer Edelstahlkammer (Ø=5oo mm) der Firma Leybold-Heraeus (Köln), die mit einer 5oo Ltr. Turbomolekularpumpe (Balzers) mit vorgeschalteter Öldiffusions- und zweistufiger Rotationspumpe (Figur 2o) gepumpt wurde. Das UHV-System erreichte zunächst einen Druck von $1x1o^{-1o}$ Torr nach ca. 12-stündigem Ausheizen bei 18o°C und anschließendem, regelmäßigem, ca. 8-stündigem Betrieb einer Titansublimationspumpe. Der Druck wurde dann mit Hilfe einer



Figur 2o: Pumpsystem

Kryopumpe (Leybold-Heraeus) innerhalb von ca. 4 Stunden routinemäßig auf 2-3x1o^{-11} Torr weiter erniedrigt. Die Druckmessungen im UHV-Bereich wurden mit einem Ionisationsmanometer und im Vakuumbereich mit Piranimanometern durchgeführt. Der Gaseinlaß in den Rezipienten erfolgte über Dosierventile, die eine Einstellung definierter Leckraten erlaubten. Die verwendeten hochreinen anorganischen Gase (Xe, Ar, O_2 etc.) waren in o.5 l Leichtmetalldruckdosen der Firma Messer Griesheim abgefüllt. Die organischen Substanzen (Benzol, Pyridin, Acetylen) befanden sich in Glasampullen.





M	Manipulator
CC	Kryokühlung - Kaltkopf
VP	Sichtfenster
AN	150° Halbkugelanalysator
CMA	Cylindrical Mirror Analysator (Auger)
L	LEED-Optik
UV	UV-Lampe
Q	Quadrupol-Massenspektrometer
TMP	Turbomolekularpumpe
IG	Ionisationsmanometer
AG	Argonkanone
MQ	Metall-Verdampfungsquelle

Figur 21: UHV-Apparatur mit Untersuchungseinrichtungen

2.2.2 Untersuchungseinrichtungen

Der Rezipient war in 2 Ebenen aufgeteilt. Die untere Ebene enthielt die Anschlüsse für das Pumpsystem, den Gaseinlaß und das Ionisationsmanometer. Die eigentlichen Untersuchungseinrichtungen befanden sich in der oberen Ebene. Der 4-Gitter-LEED-Optik der Firma Vacuum Generators lag ein Sichtfenster gegenüber, das die Aufnahme der LEED-Bilder mittels einer Polaroidkamera erlaubte. Das CMA-Augersystem und die Ionenkanone zur Reinigung der Proben durch Edelgasionenbeschuß stammten von der Firma Varian. Ein Quadrupolmassenspektrometer (VGQ) diente zur Restgasanalyse und zur Partialdruckmessung bei Aufnahme der thermischen Desorptionsspektren.
Schräg oben auf der UHV-Kammer war eine Gasentladungslampe angebracht (Figur 2'), die über eine Quarzkapillare mit dem eigentlichen UHV-System verbunden war. Zur Aufrechterhaltung des Ultrahochvakuums während des Betriebes wurde die UV-Quelle in 2 Stufen differentiell gepumpt (Figur 2c'). Die erste (gröbere) Stufe bestand aus einer Rotationspumpe (Edwards), die zweite (feinere) Stufe aus einer 11o Ltr. Turbomolekularpumpe (Leybold-Heraeus) mit vorgeschalteter Rotationspumpe (Edwards). Das eingelassene Helium wurde durch eine Sorptionsfalle geleitet, die mit flüssiger Luft eingekühlt wurde, um Verunreinigungen des Gases auszufrieren. Zur Energieanalyse der Photoelektronen diente ein 15o° Halb-Kugelanalysator (VG), der zur Vermeidung von Gasadsorption mit Gold beschichtet war. Störende magnetische Felder wurden durch einen selbst entworfenen Zylinder

aus "Connetic" Metall, der den Analysator ganzseitig umgab, ausgeschlossen. Der Winkel zwischen Photonenstrahl und Nachweisrichtung konnte nicht verändert werden und betrug 9o°. Der Analysator wurde mit konstanter Transmissionsenergie betrieben, während die eigentliche Energieanalyse mit Hilfe eines retardierenden bzw. beschleunigenden Feldes zwischen Probe und Analysatoreintrittsspalt erfolgte. Da eine Verbesserung der Auflösung die Zählrate stark reduziert, wurden He II-Spektren mit einer Auflösung von ~ 3oo meV bei 2o eV Durchlaßenergie gemessen. Bei He I-Spektren wurde eine Transmissionsenergie von 2 eV bzw. 5 eV gewählt, um wegen der hohen Intensität dieser Linie eine Übersteuerung der Zählelektronik zu verhindern (Auflösung bei He I: < 1oo meV bei 2eV Transmission). Die Elektronen wurden durch einen Channeltron-Elektronenvervielfacher nachgewiesen. Zum Energiedurchlauf, Zählen der Elektronen und nachfolgendem Speichern und Verarbeiten der Daten, wurde ein Prozeßrechner PDP-11/1o der Firma Digital Equipment mit angeschlossenem Bildschirm verwendet (Näheres siehe Kapitel 2.1.1 und Anhang).

2.2.3 Helium-Kühlung

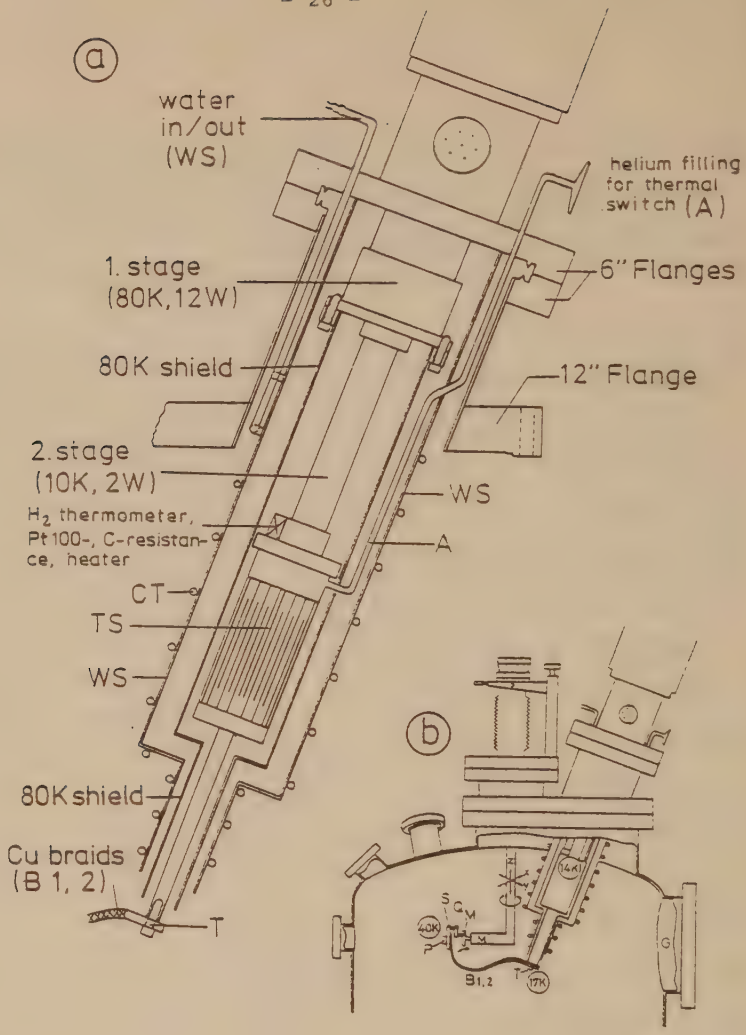
Temperaturen um 1oK werden heute meist mit Verfahren erreicht, die den Joule-Thomson Effekt ausnützen, z.B. das Linde-Verfahren oder mit Verfahren, die unter dem Namen "Refrigerator-Kryoprozesse" bekannt geworden sind /54,55/.
Der in dieser Arbeit verwendete Kryoprozeß nach Gifford -

Mc Mahon /56-63/ kann experimentell wie folgt beschrieben werden: Es handelt sich um einen geschlossenen Heliumgas-Kreislauf, der aus 2, räumlich voneinander getrennt liegenden Teilen, dem Kompressor und dem Kaltkopf, besteht.

Der kommerzielle Kompressor (Leybold-Heraeus RW 2) komprimiert das Heliumgas von ca. 7.5 bar (P_L) auf ca. 22 bar (P_H), dadurch erwärmt sich das Helium auf etwa 1oo°C. Es wird deshalb direkt hinter dem Kompressor durch einen mit Wasser gekühlten Wärmeaustauscher geleitet, der die Temperatur des Gases auf ungefähr 2o°C reduziert. Dabei wird auch ein Teil des vom Helium mitgeführten Ölnebels aus dem Kompressor zu Tröpfchen kondensiert. Nach Durchlaufen eines wirksamen Ölabscheiders gelangt das Hochdruck-Helium über eine flexible Druckleitung zum Kryokaltkopf (Leybold-Heraeus RG 21o), wo es unter Abkühlung expandiert wird und wieder zum Kompressor zurückläuft. Der einzige Nachteil kommerzieller Kaltköpfe besteht darin, daß sie hitzeempfindliche Materialien (Dichtungen im Verdränger) enthalten und damit nicht über 7o°C ausheizbar sind. Der hier verwendete Kaltkopf mußte daher durch geeignete Maßnahmen UHV-kompatibel gemacht werden /7/. Zunächst wurde der Teil des Kaltkopfes, der in die UHV Kammer hineinragt, mit einem wassergekühlten Schutzschild umgeben, das aus einem Edelstahlzylinder (WS in Figur 26) bestand, auf dem eine Kupferschlange (CT) gelötet war. Während des Ausheizens der Kammer bei 18o°C fließt 5o°C warmes Wasser aus einem Thermostaten durch die Kupferschlange und hält die Temperatur des umschlossenen Rau-

mes unter 7o°C. Der Motor des Kaltkopfes außerhalb des Vakuums befindet sich außerhalb des Ausheizkastens und wird während des Ausheizens mit einem Fön gekühlt.

Das Hochdruck-Heliumgas wird im Kaltkopf in zwei aufeinanderfolgenden Stufen expandiert, es durchläuft in jeder Stufe einen Regenerator (Wärmeaustauscher), in dem das eintretende warme Heliumgas auf die Temperatur vorgekühlt wird, auf die das expandierte und wieder austretende Gas den Regenerator abgekühlt hat. An der Kaltfläche der 2. Stufe (Figur 26) werden mit zwei voneinander unabhängigen Meßmethoden (H_2-Dampfdruckthermometer und Pt/C-Widerstand) 14 K gemessen. An diese Kaltfläche der 2. Stufe schließt sich ein sogenannter "Wärmeschalter" (TS) an. Er besteht aus konzentrischen, von oben nach unten ineinandergreifende Kupferlamellen, die sich aber nicht berühren (Bereich TS in Figur 26) und hat folgende Aufgaben: Beim Ausheizen der UHV-Apparatur (18o°C) wird der Wärmeschalter mit einer kleinen Turbopumpe evakuiert, um den Wärmetransport von unten (Goldlitze mit Probenhalterung) nach oben (temperaturempfindliche Dichtungen in Stufe 1 und 2) zu minimisieren. Bei Betrieb des Kompressors und des Kaltkopfes, also zum Kühlen der Probe, wird der Wärmeschalter über einen Dreiwegehahn und eine Edelstahlzuleitung mit Helium gefüllt, um den "Kältetransport" von oben (Kaltfläche 2. Stufe: 14K) nach unten (Goldlitze zur Probenhalterung) zu optimieren. Bei Füllung des Wärmeschalters mit o.1 atm Helium erreicht man bei vollem Kühlbetrieb am unteren Ende des Kryokaltkopfes



A	He Leitung zum Wärmeschalter
WS	Wassergekühltes Schutzschild (Edelstahl)
CT	Cu-Schlange (enthält Wasser)
TS	Wärmeschalter
B	Cu-Litze (begoldet)
T	Unterste Spitze des Kaltkopfes (Verbindung Cu-Litze / Kaltkopf mit Edelstahlschraube)
P	Probe
S	Saphir
Q	Quarzscheibe
M	Manipulator

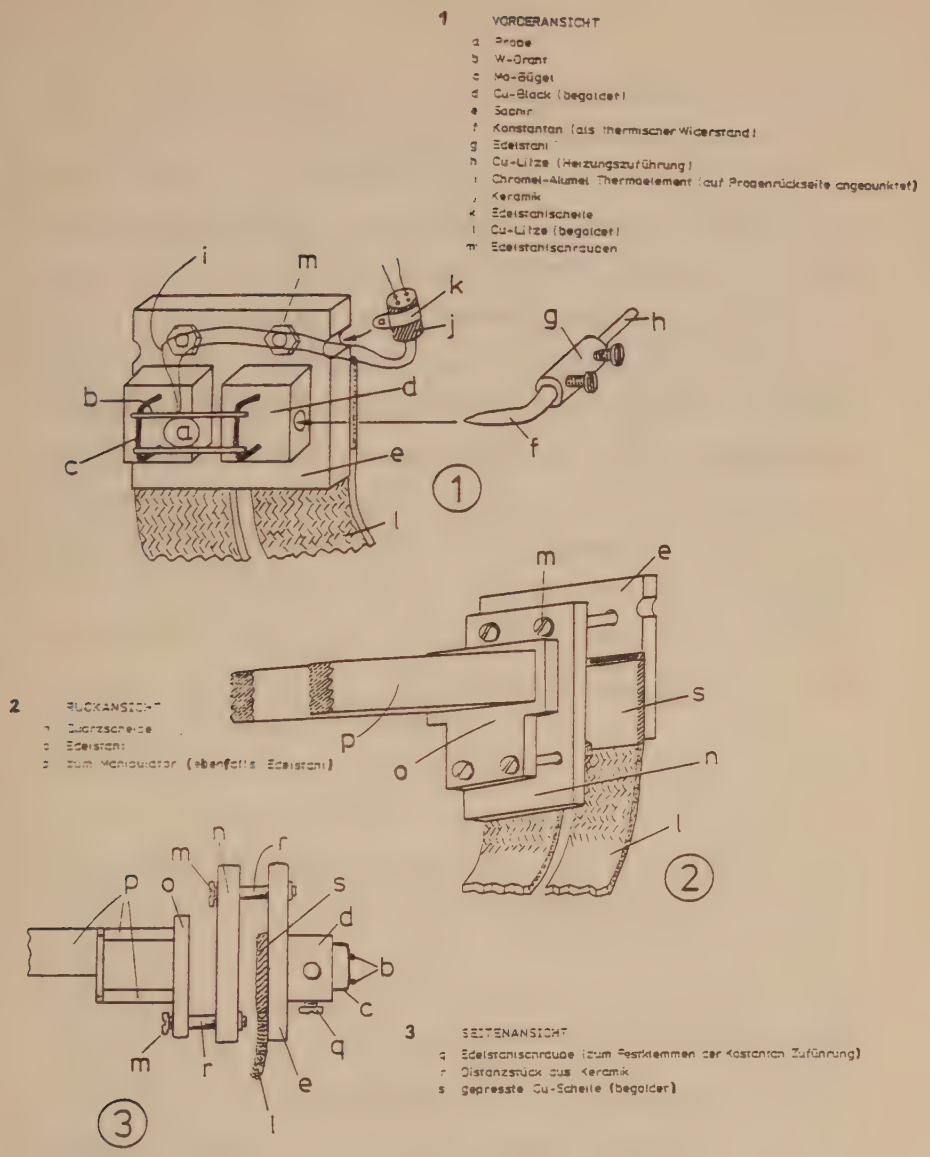
Figur 26: a) Modifizierter Kaltkopf
b) Verknüpfung Kaltkopf und Probenhalterung in

(Punkt T in Figur 26) 17 K. Vom Punkt T wird die Kälte über eine goldbedampfte Kupferlitze (B 1,2) zur Probe hingeführt. Der Weg, um die Kälte möglichst ohne Verluste zur Probe zu führen, wird im folgenden Kapitel geschildert.

2.2.4 Probenhalterung

Die Probe konnte innerhalb der Meßebene mit Hilfe eines Manipulators, trotz der fixierten Verbindung zum unteren Ende des Kryokaltkopfes, ohne Behinderung bewegt werden. Zwei Mikrometertriebe ermöglichten eine laterale Translation (x und y-Richtung: $\pm$ 12.5 mm). Der vertikale Hub (z-Richtung) betrug $\pm$ 35 mm. Die azentrisch angebrachte Probe (Radius zum Kammerzentrum: 1oo mm) war um 17o° um die zentrisch angebrachte, senkrechte Manipulatorachse rotierbar und über einen Flip-Mechanismus 45° um eine waagrechte Achse kippbar, was für die jeweilige Feinjustierung vor jeder Spektroskopie notwendig war. Der Kristall wurde durch Punktschweißen zwischen zwei parallelen Wolframdrähten (Ø=o.25 mm) befestigt, die ihrerseits an zwei Molybdänsteher (Ø=2 mm) angeschweißt wurden, die in je einem goldbedampften Kupferblock fest verankert waren. Das Ganze war auf einer Saphirscheibe befestigt, an deren Rückseite zwei vergoldete Kupferlitzen, vom unteren Ende des Kryokaltkopfes kommend, die "Kälte" zur Probenbefestigung transportierten. Aufgrund eigener Messungen wurde festgestellt, daß der Kälteverlust an der Probe hauptsächlich durch "Wärmeleitung" (74%) und weniger durch "Strahlung" bedingt ist (nur 26%).

Um diese Leitungsverluste zu minimisieren, wurde zwischen Saphirplatte und den Edelstahlteilen des Manipulators eine Quarzplatte (2ox4o mm) (manchmal sogar 2 Quarzplatten) zur thermischen Isolierung eingebaut. Außerdem wurde das letzte Stück der Kupfer-Heizungszuführung durch Konstantan (als thermischer Widerstand) ersetzt. Alle kalten Metallteile z.B. Cu-Litzen, Cu-Blöcke sind mit Gold bedampft, um wegen seiner hohen Reflektivität einfallende Wärmestrahlungseffekte so gering wie möglich zu halten. Mit Hilfe dieser Vorrichtung wurden in weniger als 4 Stunden nach Inbetriebnahme des Kompressors an der Probe Temperaturen nahe 4oK erreicht.
Nach dieser Zeit sind auch die Vibrationen, die auf die Arbeit der Verdränger im Kaltkopf zurückzuführen sind, kaum mehr wahrnehmbar. Wenn alles kalt ist, kühlt sich die Probe nach einem kurzen Aufheizen auf 3ooK (125oK) binnen 5 Minuten (1o Min.) wieder auf unter 6oK ab.
Zwischen 4oK und Raumtemperatur kann die Temperatur des Kaltkompfes über einen eingebauten Heizdraht kontrolliert werden (Leybold ER 3). Dies ermöglicht es, die Probentemperatur innerhalb $\pm$ o.1K über einen längeren Zeitraum hinweg konstant zu halten, z.B. bei der Aufnahme von Adsorptionsisobaren (siehe Kapitel 4). Außerdem hat diese Art des indirekten Heizens der Probe auch den Vorteil, daß die Probe potentialfrei bleibt (wichtig für UPS, LEED etc.).



Figur 29: Probenhalterung

Durch Stromzuführung über die beiden Kupfer-(Konstantan) Leitungen konnte die Probe auch direkt mit Gleichstrom geheizt werden. Der überstrichene Temperaturbereich lag damit zwischen 4oK und 15oo K. Die Probentemperatur wurde über ein Chromel (CrNi) - Alumel (AlNi)-Thermoelement gemessen, das an der Rückseite des Kristalls angepunktet war.
Eine detaillierte Darstellung der verwendeten Probenhalterung zeigt Figur 29. Der enorme Vorteil dieser Probenhalterung besteht darin, daß man bei tiefen Temperaturen volle Manipulierbarkeit, d.h. volle Beweglichkeit, der Probe besitzt. Figur 26b zeigt die Verknüpfung der Probenhalterung und des Kaltkopfes in der UHV Kammer.

2.2.5 Probenpräparation

2.2.5.1 Metalle

2.2.5.1.1 Gestufte Oberflächen: Pd(s)-[8(1oo)x1(11o)] und Pt(s)-[2o(111)x1(111)]

Die verwendeten Einkristallproben waren kreisförmige Pd- bzw. Pt-Scheibchen von ca. 6-8 cm Durchmesser und einer Dicke von ca. 2 mm, die mit Hilfe einer Funkenerosionsmaschine aus Einkristallstäben (Metals Research 99.999%) abgeschnitten wurden. Der Ausgangspunkt zur Herstellung von gestuften Oberflächen war immer eine flache Basisfläche (1oo) bzw. (111). Durch die Wahl des Schnittwinkels α, um den der Kristall gegen die glat-

te Basisfläche gekippt wurde, konnte die Stufendichte bestimmt werden. Je höher der Schnittwinkel, desto höher die Stufendichte, wobei allerdings der Schnittwinkel α nicht zu hoch gewählt werden darf, um z.B. Facettierung der Oberfläche zu vermeiden. Der Vicinalwinkel α wurde bei Palladium zu 7° und bei Platin zu 2.8° gewählt. Die Richtung bezüglich der die Probe um den Winkel α gegen die glatte Basisfläche gekippt wurde, bestimmt die Stufenrichtung und damit die Kinkdichte. Grob wurde der Schnittwinkel α aus einer Laue-Rückstreuaufnahme entnommen. Die Feineinstellung von α erfolgte dann mit Hilfe eines Diffraktometers mit einer Genauigkeit von etwa 1/4 Grad. Die geschnittenen Metallproben wurden mit Diamantschleifpaste abnehmender Körnung (⟶ 1µ) bis zu spiegelglatter Oberfläche poliert. Die so präparierten Vicinalflächen wurden anschliessend in das UHV-System eingebaut und wie folgt gereinigt:
Die Proben wurden zunächst mehrere Stunden mit Xenonionen beschossen (Strahlenergie 3KV, 6-8µA Ionenstrom, $P_{xe}=2x10^{-5}$ Torr) um Oberflächenkontaminationen zu entfernen. Daraufhin wurden abwechselnd mehrere Sputter- und Temperzyklen angeschlossen, wobei die Proben bis auf 1500K (Pd:1450K) geheizt wurden, um die Oberflächen-nahen Bereiche an Verunreinigungen (O,C,S) zu verarmen. In der Regel blieb nach einem solchen Prozeß nur Kohlenstoff als Verunreinigung zurück. Die Kristalle wurden dann durch Tempern in Sauerstoffatmosphäre ($Po_2=1x10^{-7}$ Torr, 600°C,4Min.) oder durch Sauerstoffadsorption (10L O_2) und nachfolgendes Hochheizen bis zur Desorption des Sauerstoffs reaktiv vom Kohlenstoff befreit. Die Reinheit der Proben wurde

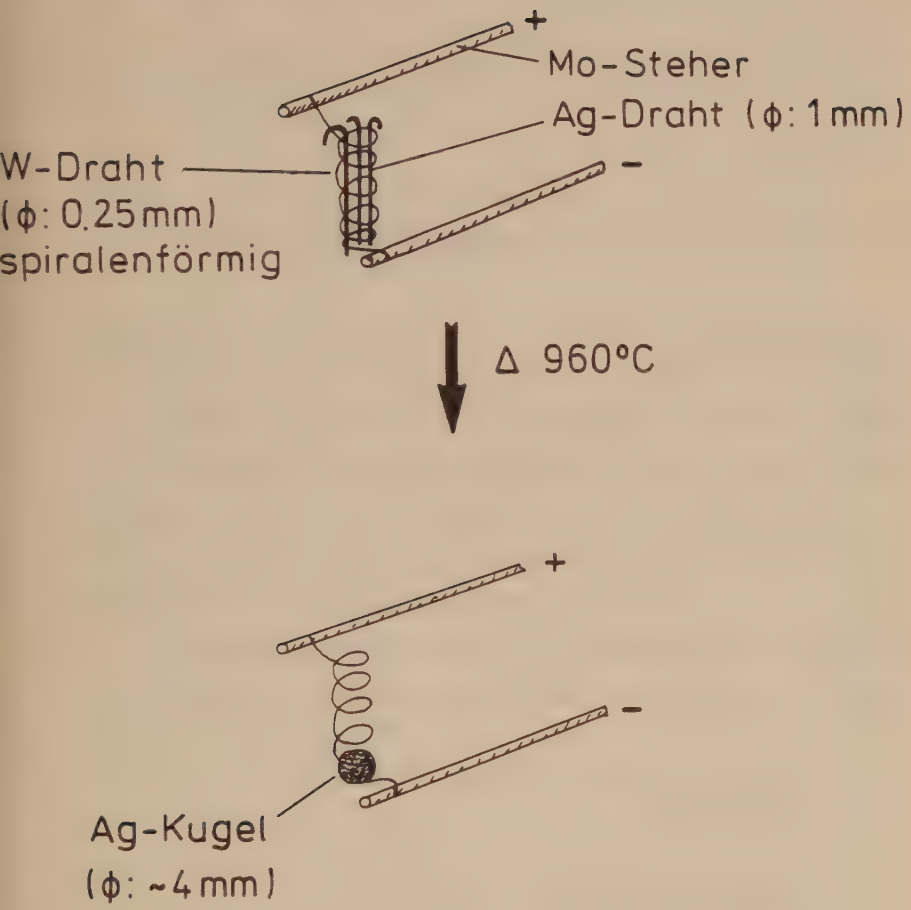
abschließend anhand der thermischen Desorptionsspektren für CO und O_2 und mit AES beurteilt.

2.2.5.1.2 Aufgedampfte Filme: Ag

Hochreine Silberdrähte (Emetron 99.999%) wurden in ein Wolframdrahtkörbchen so eingebracht, wie es in Figur 33 zu sehen ist. Im UHV wurden diese Silberdrähte langsam bis zum Schmelzpunkt (960°C) erhitzt. Beim Schmelzen bilden sich wegen seiner relativ hohen Oberflächenspannung Ag-Kügelchen, die der Schwerkraft gehorchend im Körbchen nach unten laufen und dort hängenbleiben. Erwärmt man diese Ag-Kugeln bis knapp unter ihren Schmelzpunkt, so verdampft Ag radial. Als Substrat wurde eine polykristalline Pd-Folie (Metals Research 99.999%) verwendet, die wie üblich zwischen den beiden W-Drähten eingespannt war. Der Abstand Substrat - Ag-Quelle betrug beim Aufdampfen ca. 15 mm. Die Position der Ag-Quelle in der UHV Kammer ist aus Fig. 21 zu ersehen.
Spezielle Reinigungsprozesse für die Ag-Filme erwiesen sich als unnötig, da im AES keinerlei Spuren von Schwefel, Stickstoff, Kohlenstoff oder Sauerstoff festgestellt werden konnten.

Die Ag-Verdampfungsrate und die Ag-Schichtdicke Z auf dem Pd-Substrat wurde über AES ermittelt. Ein einfaches Modell /45/, um die mit Adsorbat bedeckte Substrat AES Emission als Funktion des Adsorbates zu beschreiben, lautet:

$$i_a = i_o \cdot e^{-Z/Zo} \qquad \text{(Gl. 32)}$$



Figur 33: Ag-Verdampfungsquelle

i_o = Intensität des Pd(33oeV)AES Peaks vor Belegung mit Adsorbat.

i_a = Intensität des Pd(33oeV)AES Peaks nach Belegung mit Adsorbat.

Z = Schichtdicke Adsorbat

Z_o = Ausdringtiefe der 33oeV Augerelektronen, bestimmt durch die mittlere freie Welänge im Festkörper ($\sim$ 1oÅ).

Selbstverständlich müssen während dieser Kalibration die experimentellen Parameter, wie Primärstrom, Einfallswinkel der Primärelektronen und Modulationsspannung konstant gehalten werden. Hier wurde bei der Präparation der Ag-Filme eine Aufdampfrate von o.5 Å Ag/sec. verwendet. Ebenfalls über AES wurde ermittelt, daß die Diffusion von Ag in das Pd-Substrat erst bei 47oK beginnt. Für jedes Experiment wurde ein neuer, reiner Ag-Film aufgedampft. Mit einer Ag-Kugel im Körbchen konnten durchschnittlich ca. 25 Filme hergestellt werden.

2.2.5.2 Adsorbate

2.2.5.2.1 Anorganische Gase

Die verwendeten hochreinen Gase Xe (Reinheit $\geq$ 99.99 Vol.%), Ar (Reinheit $\geq$ 99.99 Vol.%) und O_2 (Reinheit $\geq$ 99.998 Vol.%) wurden aus o.5 l Leichtmetallflaschen, die unter einem Fülldruck von 8.5 atm standen, von der Firma Messer-Griesheim bezogen.

Das Isotopenverhältnis bei allen Gasen entspricht dem natürlich vorkommenden Gemisch; bei der Aufnahme von TDS-Spektren wurde immer diejenige Masse, die dem häufigsten Isotop (Xe^{132}, $O_2{}^{16}$) entspricht, eingestellt.

2.2.5.2.2 Organische Substanzen

Acetylen (Reinheit $\geq$ 99.6 Vol.%, "acetonfrei") wurde von der Firma Linde bezogen. C_2H_2 wurde nach Durchleiten über konz. Schwefelsäure und Nachschalten einer Kühlfalle weiter gereinigt, bevor es unter Argon-Schutzgasatmosphäre in Leichtmetallflaschen abgefüllt und über ein Dosierventil der UHV Kammer zugegeben wurde. Die Verunreinigungen an Benzol und Aceton betrugen nach dieser Behandlung < 2%.
Benzol (Reinheit $\geq$ 99.9%) wurde von der Firma Merck erhalten. C_6H_6 wurde direkt ohne weitere Nachreinigung unter Ar-Schutzgasatmosphäre in Glasampullen abgefüllt. Im Massenspektrum wurden keine organischen Verunreinigungen ermittelt.
Pyridin (Reinheit $\geq$ 99.5%), ebenfalls von Merck geliefert, wurde unter denselben Bedingungen wie Benzol an die UHV Kammer montiert. Die Hauptverunreinigungen waren 2-Picolin (max. o.2%), Piperidin (max. o.o1%) und Wasser (max. o.o1%).

2.2.5.2.3 Definition von Dosis und Bedeckung

Abschließend seien noch die beiden Größen definiert, die bei der Adsorption von Atomen und Molekülen an Oberflächen eine Rolle spielen. Die angebotene Dosis an Teilchen in der Gasphase wird in Langmuir (L) gemessen. 1L entspricht einem Partialdruck des jeweiligen Gases von $1o^{-6}$ Torr für eine Sekunde ($1L = 1o^{-6}$ Torr · sec). Um den unterschiedlichen Ionisationsquerschnitten der einzelnen Gase Rechnung zu tragen, werden bisweilen beim Ermitteln des Partialdrucks mit Hilfe von Ionisationsmanometern sogenannte "Ionisations-Korrekturfaktoren" berücksichtigt. Im Rahmen dieser Arbeit ist der Korrekturfaktor für Xe(=2.7) im Kapitel 4 (Thermodynamik) bei allen Abbildungen bereits berücksichtigt. Im Abschnitt 6 ist der Pyridin-Korrekturfaktor (5.8) bei den Py-Abbildungen bereits integriert.
Schließlich ist der Bedeckungsgrad θ einer Oberfläche definiert als das Verhältnis der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen zur Anzahl der pro Flächeneinheit vorhandenen Oberflächenatome.

3. Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX)

3.1 Einführung und Überblick

Figur 38 zeigt charakteristische UPS Spektren von Xenon, adsorbiert auf einer gestuften Pd(1oo)-Oberfläche.
Die gemessenen Elektronenbindungsenergien sind auf das Fermi-Niveau (E_F) des Metallsubstrats, d.h. auf E_F des Spektrometers bezogen und mit E_B^F bezeichnet. Da der Wirkungsquerschnitt für Photoionisation von Pd-, Pt- und Ag-Valenzelektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus zwischen 2oeV und 4oeV nicht stark variiert, der Querschnitt für Xe 5p-Emission mit He I Strahlung (21.2eV) jedoch ca. 1o-mal größer ist als mit He II Strahlung (4o.8eV), sind die meisten UPS Spektren in dieser Arbeit mit He I aufgenommen. Die charakteristischen Xe Signale im UV Bereich sind der $5p_{3/2}$-und der $5p_{1/2}$-Peak im Bereich zwischen 5-9eV (bezogen auf E_F). Figur 38 zeigt He I angeregte UPS Spektren einer sauberen (s) Pd(1oo) Oberfläche (a) und die Belegung dieser Fläche mit 1 Schicht Xenon (b), mit 2 Schichten Xenon (c) und mit einer Xe Multischicht (d).
Prinzipiell kann man folgende Adsorptions-induzierte Veränderungen beobachten:
Erstens, die deutliche Dämpfung der Emission aus dem Metall-Valenzband nahe E_F mit zunehmender Xenon Bedeckung. Im Rahmen dieser Arbeit werden solche Änderungen im Valenzband i.a. nicht näher interpretiert.

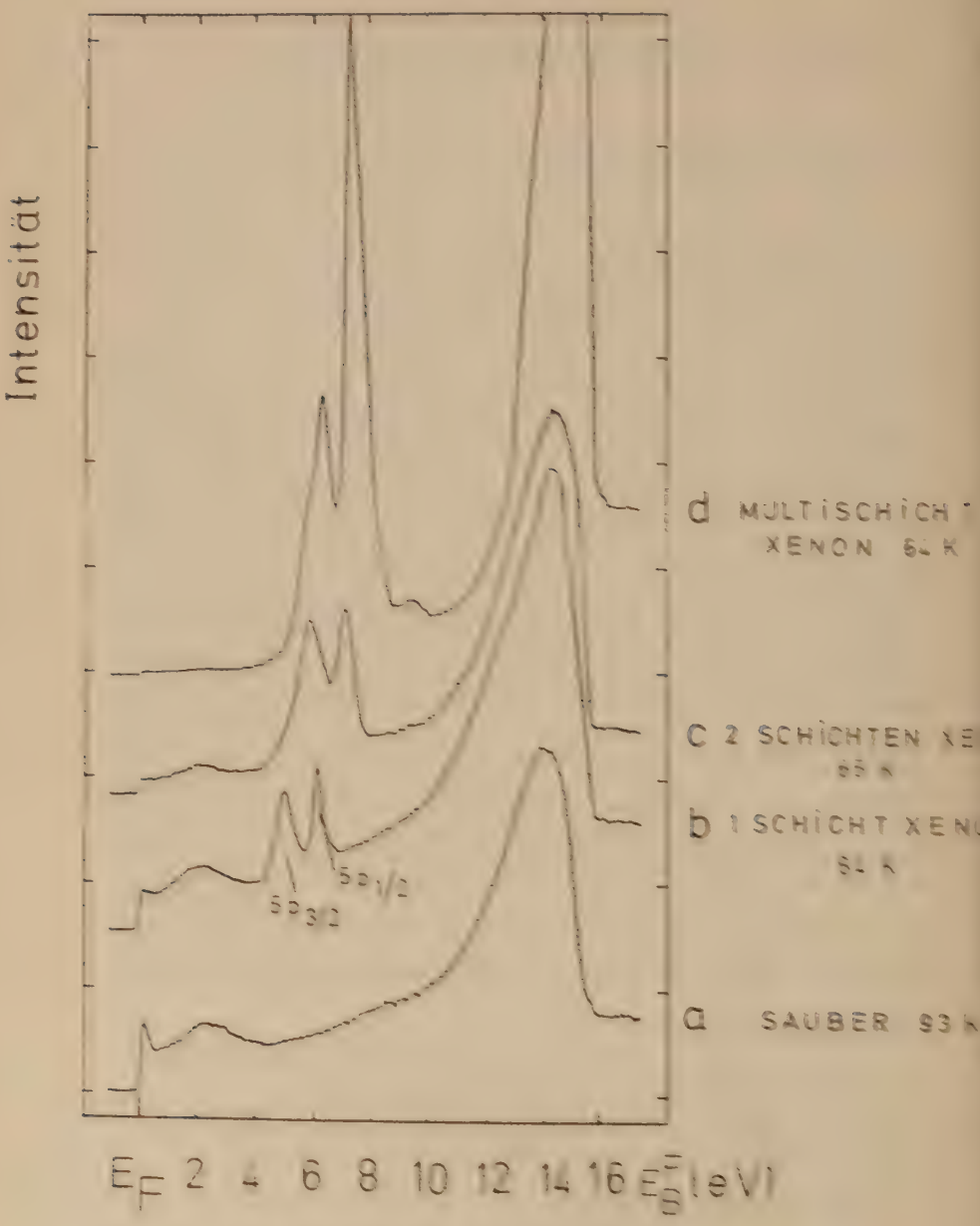


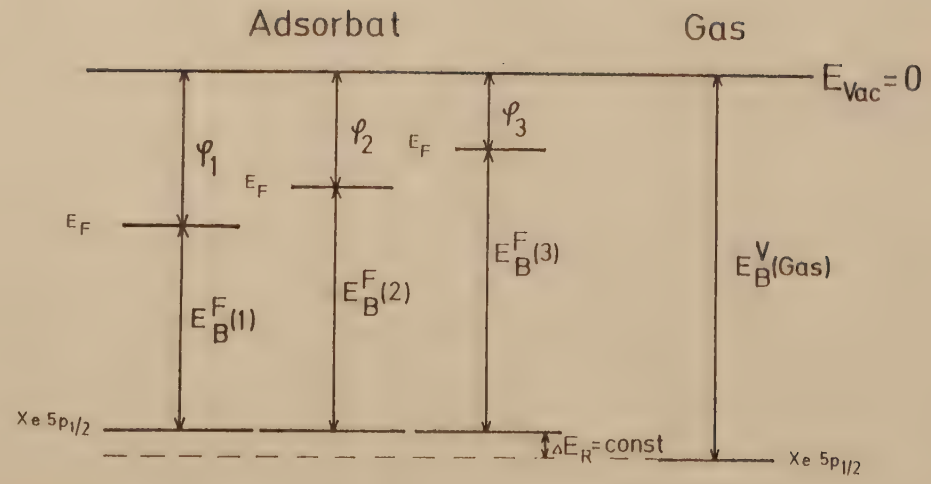
Abb. 36: Valenzbandspektren von (s) Pd(100)

Zweitens, die breite Struktur oberhalb 13eV Bindungsenergie rührt von einer Zunahme inelastisch gestreuter Sekundärelektronen durch die Xe-Deckschicht sowie von der starken Xenon-induzierten Austrittsarbeitserniedrigung her.
Drittens, das Auftreten der beiden intensiven und scharfen Xe Emissionssignale $5p_{3/2}$ bei niedriger Bindungsenergie und $5p_{1/2}$ bei höherer Bindungsenergie.

In dieser Arbeit wird ausschließlich das Xe $5p_{1/2}$-Signal betrachtet. Dieser Peak ist wegen seiner einfachen Linienform /159/ auf der Energieachse präziser zu lokalisieren. Alle folgenden Effekte und Argumente gelten jedoch auch für den $5p_{3/2}$-Zustand /2oa,2ob/:
Mit Hilfe der Photoemission von adsorbiertem Xenon kann man lokale Austrittsarbeiten messen. Dies basiert auf der Tatsache, daß die Bindungsenergie des Xenon $5p_{1/2}$-Signals (Figur 4o) bezogen auf das Vakuum-Niveau unabhängig vom Substrat ist /2o/. Da die Austrittsarbeit φ_c verschiedener Substrate aber unterschiedlich groß ist, liegt deren Fermi-Niveau verschieden weit unter dem Vakuum-Niveau (Figur 4o). Dadurch wird die Separation zwischen dem Fermi-Niveau und dem Xenon 5p-Niveau geändert, und zwar von Substrat zu Substrat gerade um deren Differenz in der Austrittsarbeit:

$$\Delta E_B^F \quad (5p_{1/2}) = - \Delta \varphi_c \qquad \text{(Gl. 39)}$$

Je höher die Austrittsarbeit des Substrats ist, umso geringer



Figur 4o: Zur Konstanz von $\varphi_c + E_B^F(5p_{1/2})$ auf verschiedenen Substraten. ΔE_R = const wird auf zusätzliche, extraatomare Relaxation des 5p-Loches im adsorbierten Zustand zurückgeführt /2oa, 2o5/.

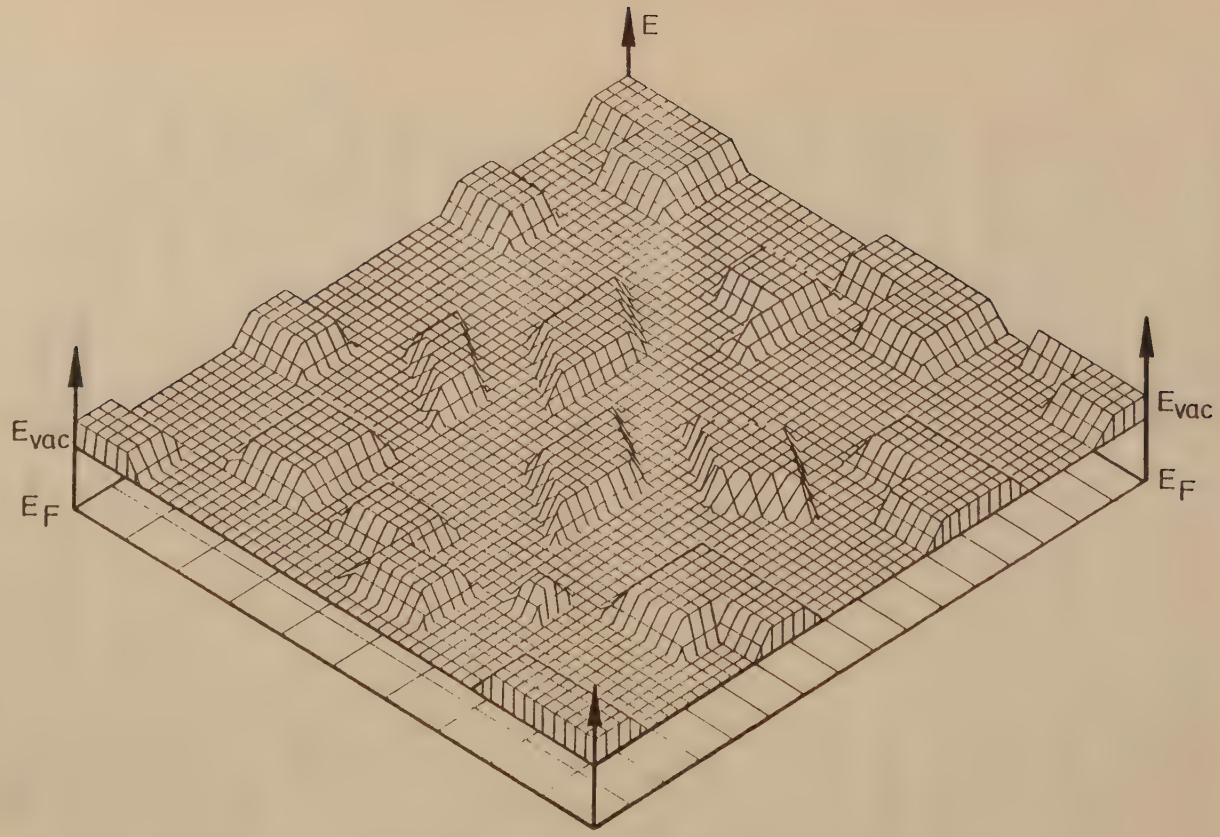
ist die Bindungsenergie des Xenon $5p_{1/2}$-Signals bezüglich des Fermi-Niveaus [$E_B^F(5p_{1/2})$] und umgekehrt. Anders ausgedrückt, die Summe von Austrittsarbeit des Substrats (φ_c) und Bindungsenergie bezüglich des Fermi-Niveaus (E_B^F) ist konstant. ΔE_B^F ($5p_{1/2}$) ist eine reine Verschiebung im Anfangszustand und spiegelt (im einfachsten Fall) den Unterschied in der Austrittsarbeit zwischen 2 homogenen Metallsubstraten wieder. Dieses Prinzip der lokalen Austrittsarbeit wurde bisher auf vielen homogenen einkristallinen Metalloberflächen mit Erfolg angewendet, z.B. auf Pd(11o) /15/, Pd(1oo) /51/, Pd(111) /2o5/, Pt(111) /2oa/, W(1oo) /159/, Ni(1oo) /73/ oder Ag(111) /195a, 195b/. Bei all diesen Systemen ist die Summe aus der Xe $5p_{1/2}$ Bindungsenergie (bei verschwindender Xe Bedeckung) und der Austrittsarbeit der reinen Unterlage eine Konstante (=12.3 $\pm$ o.12eV). Interessant ist die Erweiterung dieses Konzepts auf Mehrschichtadsorption. Spektrum c(d) in Figur 38 zeigt in der 2. Schicht (Multischicht) Xenon die Verschiebung der Xe 5p-Emission zu höheren Bindungsenergien. Diese Verschiebung zu höherer Bindungsenergie (ΔE_B^F) entspricht quantitativ der Xe induzierten Austrittsarbeitserniedrigung in der 1. (2.) Xe Schicht, wie wir anschließend in Kapitel 4 sehen werden. Damit kann ein sauberes Substrat plus eine Monolage irgendeines Adsorbates als neues Substrat aufgefaßt werden. Dieses Adsorbat kann sowohl anorganischer Natur, z.B. Xenon (Kapitel 4) als auch organischer Natur, z.B. Acetylen, Benzol, Pyridin (Kapitel 5 und 6) sein. Die Gleichung 39 gilt in beiden Fällen. Auf fast allen homogenen Substraten wurde mit steigender Xe

Bedeckung (im Submonolagenbereich) eine Verschiebung der $5p_{1/2}$-Emission (bezogen auf E^F) zu höherer Bindungsenergie um 2oo-4oo meV beobachtet. Diese Verschiebungen gelten gleichermaßen auch für den $5p_{3/2}$-Peak, da die Spin-Bahn-Aufspaltung kaum mit der Xe Bedeckung variiert. Dieser Effekt basiert auf indirekten Xe-Xe-Wechselwirkungen, vermittelt durch das Metall. Doyen /16oa/ interpretiert diese Xe Verschiebung mit langreichweitigen Bildkraftwechselwirkungen zu Nachbardipolen, d.h. adsorbierte Xenon Dipole erfahren im Anfangszustand eine attraktive Wechselwirkung zu benachbarten Xenon Bilddipolen. Gumhalter /16ob/ interpretiert die Bedeckungsgrad-abhängige Xe 5p-Verschiebung zu höherer Bindungsenergie durch eine Xenon induzierte Erniedrigung des elektrostatischen Oberflächenpotentials.

Bei Xenon im adsorbierten Zustand ist das $5p_{3/2}$-Signal immer breiter als der $5p_{1/2}$-Peak (im Gegensatz zur Gasphase /19d/). Diesen Unterschied der Peakbreiten haben erstmals Waclawski et.al. /159/ für Xenon auf W(1oo) beschrieben. Diese selektive Verbreiterung des $5p_{3/2}$-Signals im adsorbierten Zustand geht auf direkte Xe-Xe-Wechselwirkungen zurück, und/oder auf die Wechselwirkung Xe-Metalloberfläche, wodurch es zu einer Aufhebung der Entartung des $5p_{3/2}$-Signals und zu einer Aufspaltung in zwei eng benachbarte Linien kommt. Es überschreitet den Rahmen dieser Arbeit, auf die physikalischen Ursachen dieses Phänomens einzugehen; der interessierte Leser sei auf die einführende Literatur /2oa/ verwiesen.

3.2 Die Anwendung von PAX bei der Charakterisierung heterogener Oberflächen

Das Konzept der φ_c-Abhängigkeit von E_B^F, - theoretisch unterstützt durch Rechnungen von Lang und Williams /158/ - das ursprünglich für Xenon auf homogenen Oberflächen entwickelt wurde, läßt sich auch auf heterogene Oberflächen übertragen. Heterogen bedeutet, daß die Austrittsarbeit φ_c nicht über den gesamten Bereich der Oberfläche konstant ist. Eine heterogene Oberfläche ist also eine makroskopische Fläche, die mindestens aus 2 Sorten mikroskopischer Bereiche, die ihrerseits homogen sind (φ_c=konst.), zusammengesetzt ist. Unterscheiden können sich die verschiedenen Mikrobereiche z.B. durch ihre Kristallstruktur, ihre Topographie, die Metallsorte und die Koadsorbatbedeckung. Figur 44 zeigt schematisch die Oberfläche eines heterogenen Substrates. Jeder mikroskopische Bereich besitzt eine lokale Austrittsarbeit, die über die Bindungsenergie des adsorbierten Xenons (E_B^F) ermittelt wird. Dieses Prinzip der "lokalen Austrittsarbeit" wurde bisher mit Erfolg angewendet bei der Interpretation der Photoemission von Xenon, adsorbiert auf Legierungen /14a,16/ und rekonstruierten Oberflächen /14b/, auf polykristallinen Metalloberflächen /16/, auf gestuften (defekten) Metalloberflächen /5a,17,51,74/ auf anoxidierten Metalloberflächen /4,5a,13,2oc/ und auf koadsorbierten anorganischen Molekülen /2oa/. Die bisherigen Beispiele zeigen, daß die Photoemissions-abgeleiteten elektronischen Bindungsenergien E_B^F (5p) von adsorbiertem Xenon empfindlich bezüglich der



Figur 44: Schematische dreidimensionale Darstellung einer heterogenen Oberfläche im Energie-, Ortraum. Beachte die diversen Bereiche verschiedener lokaler Austrittsarbeiten φ_c ($\hat{=}$ Abstand $E_F - E_{vac}$). Reproduziert mit freundlicher Genehmigung von /2od/.

lokalen Austrittsarbeit auf nicht uniformen Oberflächen sind. Die PAX Ergebnisse auf den gestuften Metalloberflächen /5a,17, 51,74/ zeigen, daß die laterale Auflösung der Xenon Methode 5 Å beträgt.

Neben der Tatsache, daß die Elektronen-Bindungsenergien E_B^F von adsorbiertem Xenon die lokale Austrittsarbeit φ_c widerspiegeln, ist es auch die Kombination einiger anderer Eigenschaften, die die Xe Atome besonders begünstigen, um heterogene Oberflächen zu charakterisieren:

1) Als monoatomares, inertes Edelgas unterliegt Xenon keinerlei chemischer Modifikation bei Adsorption.

2) Unter den Edelgasen weist Xenon die höchste Polarisierbarkeit auf. Als Folge davon besitzt Xenon auch das höchste Dipolmoment und die höchste Adsorptionsenergie unter allen Edelgasen.

3) Sowohl die Bindungsstärke als auch das individuelle Dipolmoment pro Xenon Atom ist Platz-spezifisch. So ist das Dipolmoment eines Xe Atoms, adsorbiert an einer metallischen Stufe, 2.1-2.4 mal höher als dasjenige eines Xe Terrassenatoms /51/. Auch die Adsorptionsenergie ist höher an Stufenplätzen gegenüber Terrassenplätzen /17,51/. Der relative Abstand zwischen beiden Werten ist am grössten bei Xenon, im Vergleich zu allen anderen Edelgasen. Zusammen mit der hohen Mobilität von adsorbierten Xe Ato-

men ergibt sich damit eine hohe Selektivität bezüglich der Adsorption auf verschiedenartigen Plätzen gemäß E_{ad}.

4) Unter den Edelgasen weist Xenon die größte Separation (1.3eV) zwischen dem $P_{3/2}$ und $P_{1/2}$ Zustand auf. Die $5p_{3/2}$- und $5p_{1/2}$-Signale von Xenon sind gut aufgelöst. Der $5p_{1/2}$-Peak kann ausgezeichnet durch eine Lorentzfunktion /8,9,2oa/ beschrieben werden.

5) Bei entsprechendem Druck und Temperatur bildet Xenon auf den meisten Substraten eine hexagonal dicht gepackte Schicht, deren Atomdichte (Xe Atome/cm^2) bekannt ist. Daher können bei Monoschichtsättigung die Xe $5p_{1/2}$-UPS Intensitäten der verschiedenen Xe Zustände auf einer heterogenen Oberfläche in absolute Konzentrationen der einzelnen Adsorptionsplätze umgerechnet werden /17,51/.

6) PAX Messungen werden bei tiefen Temperaturen ($T \leq 11oK$) durchgeführt. Damit treten thermisch- oder adsorbat-induzierte Änderungen der Oberflächenstruktur nicht auf.

Abschließend läßt sich sagen, daß PAX als schonende, zerstörungsfreie, reversible Dekorationstechnik eingesetzt werden kann, um qualitative und quantitative Informationen über die lokalen elektronischen und topographischen Eigenschaften heterogener Oberflächen zu erhalten. Notwendige Bedingung für die Anwendung von PAX ist die Leitfähigkeit der Probe, damit Auf-

ladungseffekte während des Photoemissionsexperiments vermieden werden.

Untersuchungsergebnisse und deren Diskussion

4. Xenon Adsorption auf einer regelmäßig gestuften Metalloberfläche: Pd(s) [8(1oo) x (11o)]

4.1 Vorbemerkung

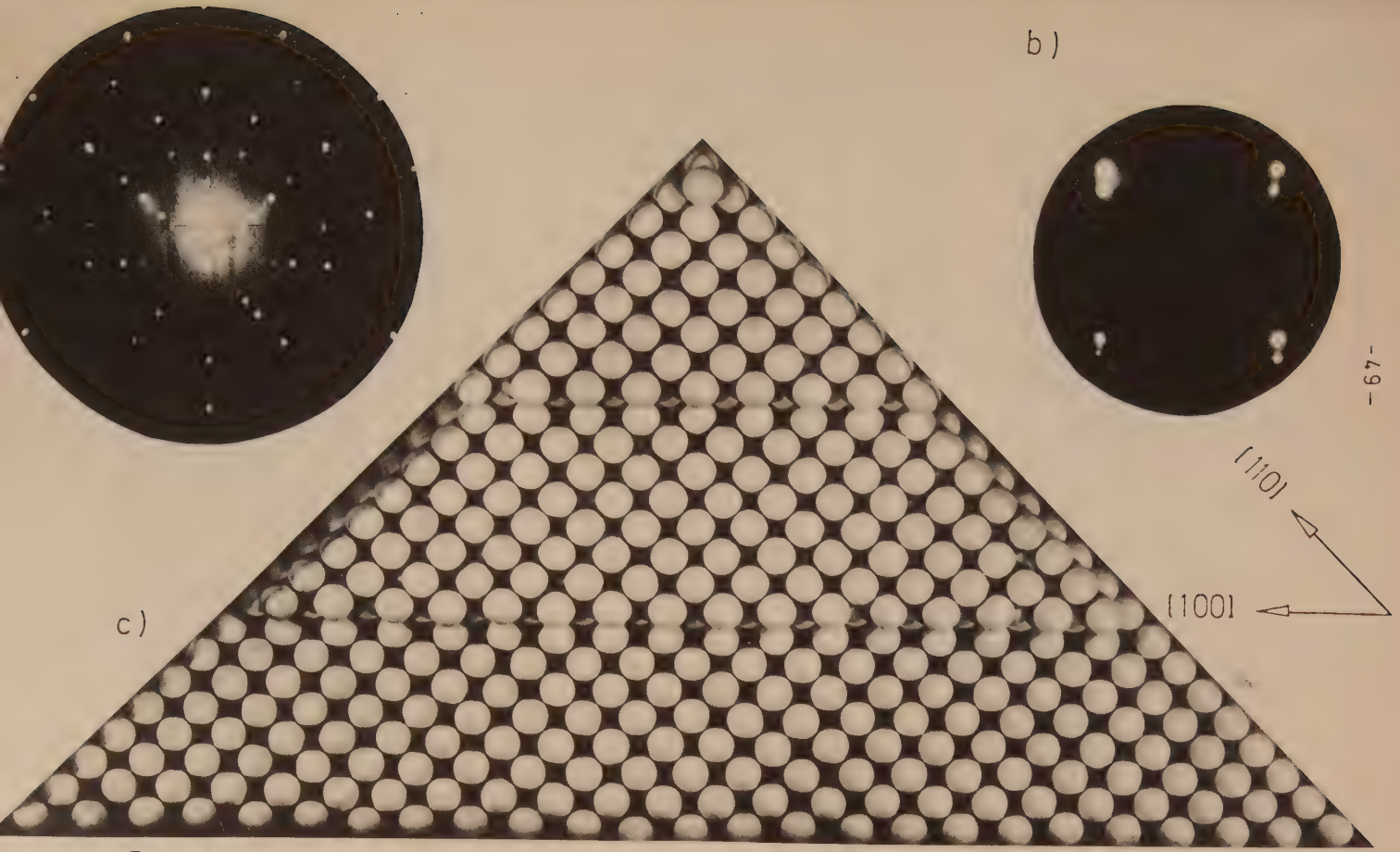
Im vorliegenden Kapitel werden Xe-Adsorptionsisobaren (unter Gleichgewichtsbedingungen) auf der gestuften Pd(s) [8(1oo) x (11o)] Oberfläche vorgestellt. Anhand dieser Isobaren kann gezeigt werden, daß selektive Adsorption an den Stufen ($\hat{=}$ Oberflächendefekte) vor den Terrassen ($\hat{=}$ flache, defektfreie Regionen) eintritt, sowie die Kondensation von Xenon in der 2. und 3. Schicht von derjenigen in den Multischichten unterschieden werden kann. Die kontinuierliche Art der Gleichgewichtsadsorption für die 1. Schicht Xenon ($\hat{=}$ Stufe und Terrassen), im Gegensatz zu den zweidimensionalen Phasenübergängen erster Ordnung in allen höheren Schichten wird ausführlich diskutiert. Berechnete Entropien für die verschiedenen Adsorptionsstadien ergeben zusätzliche Information über die Eigenschaften der adsorbierten Schichten. Die Gleichgewichtsmessungen, zusammen mit den LEED, UPS und $\Delta\Phi$ Resultaten, ergeben ein sehr harmonisches Bild der Xenon-Adsorption auf dieser wohl definierten Einkristalloberfläche mit regelmäßig an-

geordneten Defekten, und zwar im gesamten Bereich von der anfänglichen Adsorption an den atomaren Stufen bis zur Kondensation der Multischichten.

4.2 Experimentelle Ergebnisse

4.2.1 Geometrische Charakterisierung der Oberfläche

Figur 49 zeigt das Laue-Diagramm sowie das LEED Bild der reinen und thermisch equilibrierten Pd(1oo) 7°-Fläche für eine Primärelektronenenergie von 6o.5 eV. Bei der Variation der Primärenergie wurde beobachtet, daß jeder Reflex des kubischen Grundgitters alternierend einfach oder aufgespalten war, was die Existenz geordneter Stufen auf dieser Fläche beweist /28-32/. Aus der Richtung der Reflexaufspaltung geht hervor, daß die Stufe in [1oo]-Richtung verläuft, und damit keine glatte sondern eine zickzackförmige Stufe vorliegt, die ausschließlich "Kinken" enthält. Die Stufen besitzen maximale Kinkdichte, die Kinkperiodizität beträgt nur eine Gitterkonstante. Die vollständige Analyse des LEED Bildes gemäß dem Verfahren von Henzler /28-32/, führt zu einem idealen TLK-Strukturmodell (d.h. "Terrace-Ledge-Kink" Strukturmodell) wie es in Figur 49 dargestellt ist. Die Stufenhöhe beträgt 1.854 Å und entspricht damit einer Atomschicht von Palladium-Atomen (= 1.9451 Å). Aus dem Verhältnis von Grundreflex-Abstand zu Aufspaltung im LEED-Bild berechnet sich die mittlere Länge der Terrasse zu 15.74 Å.

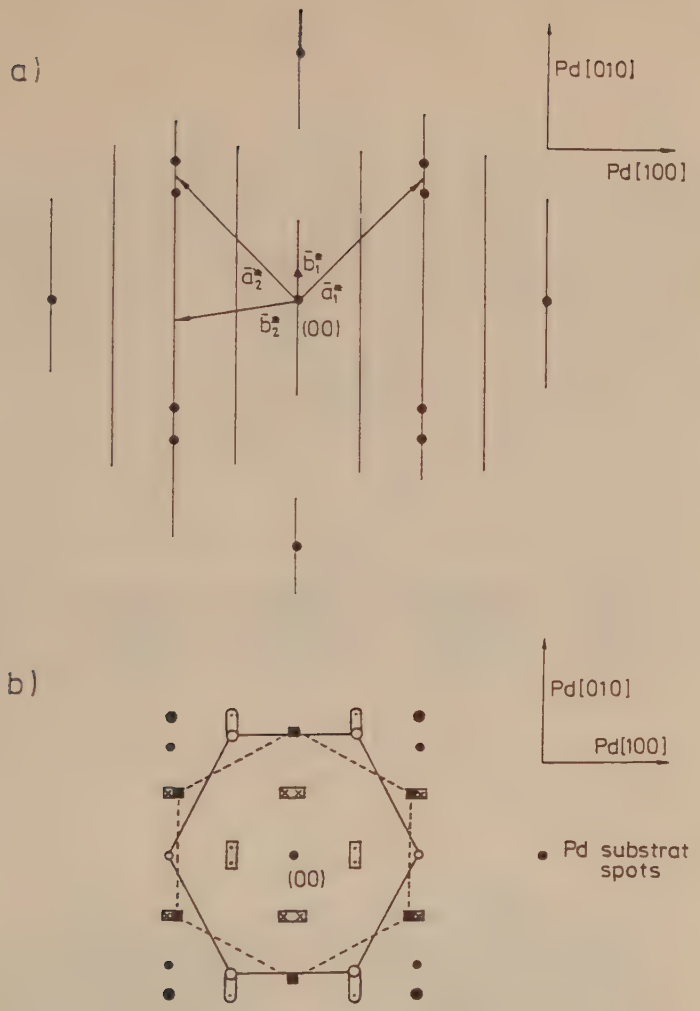


FIGUR 49: a) Laue-, b) LEED-Bild und c) Strukturmodell der Pd(100) 7°-Fläche

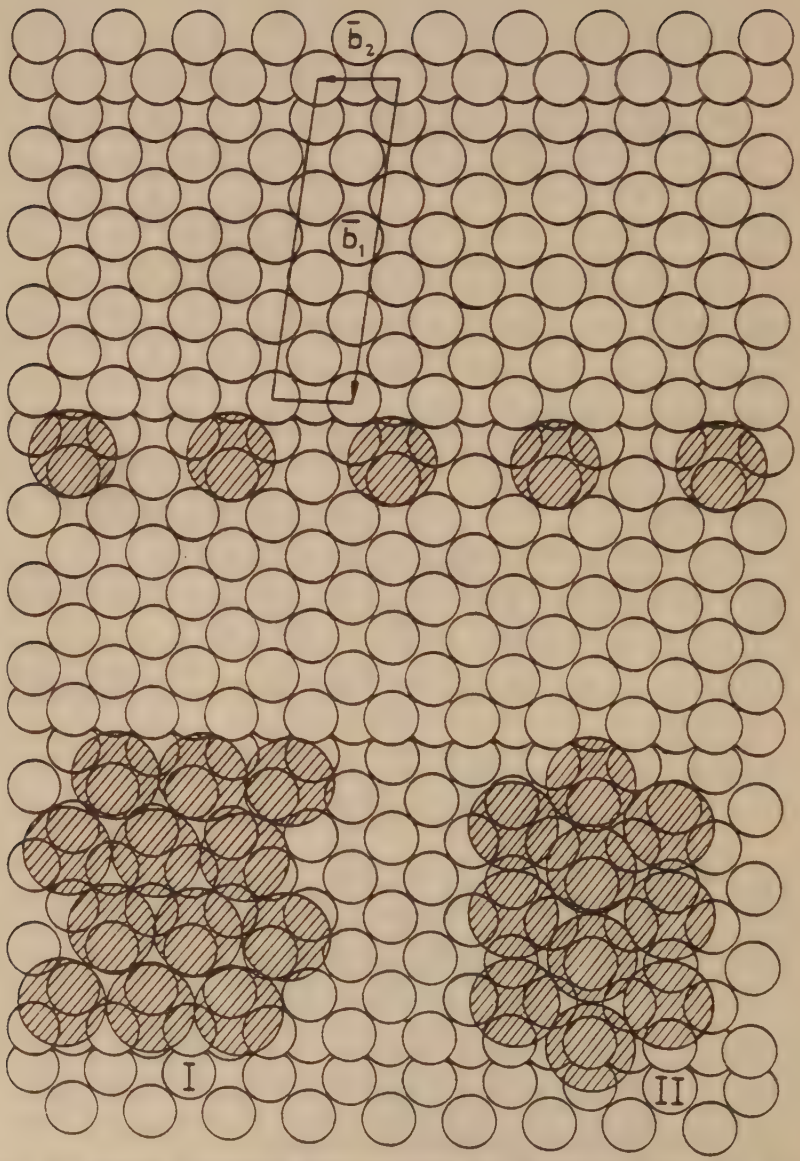
Die vorliegende Vicinalfläche ist damit um 7.o4° gegen die perfekte Pd(1oo)-Fläche geneigt. Da die einzelnen Reihen von Palladium-Atomen auf der Terrasse um a/2 (a=Gitterkonstante Pd=3.89o2 Å) voneinander getrennt sind, bilden acht Reihen Palladium-Atome eine Terrasse. Die korrekte Bezeichnung der Fläche gemäß der Nomenklatur von Somorjai et al. /33/ lautet dann: Pd(s) - [8(1oo) x 1(11o)].

Das LEED Muster bei 73K unter Bedingungen, die zur Xenon-Adsorption hauptsächlich an Stufenplätzen führt, ist schematisch in Figur 51a zu sehen. Schwache Streifen in der [o1o] Richtung der Aufspaltung der Spots erscheinen; in Stufenrichtung [1oo] zeigt sich klar eine doppelte Periodizität. Diese eindimensionale Periodizität des LEED Musters zeigt, daß die Xenon-Atome bevorzugt jeden 2. Kinkplatz entlang der Stufe besetzen. Die Reihen der Xenon-Atome senkrecht zur Stufenrichtung aber sind untereinander ungeordnet. Ein mögliches Modell für die Anordnung der Xe-Atome an der Stufe zeigt Figur 52 in der Mitte.

Weitere Zugabe von Xenon führt zur Adsorption auf den Terrassen und damit zu einem Verschmieren aller Reflexe und einem bemerkenswerten Zuwachs an Untergrundintensität. Für Bedeckungen nahe der Xenon-Monoschicht wurde bei 73K das LEED Muster in Figur 51b beobachtet. (Bei 5oK konnte keine solche Ordnung beobachtet werden). Ein ähnliches LEED Bild wurde schon früher von Palmberg /64/ auf der flachen Pd(1oo) Fläche beobachtet. Daher wird die Ordnung der ersten Xenon-Schicht nicht durch die Gegenward von Stufen berührt. Die Terrassen sind im



Figur 51: a) Schematisches LEED-Muster, aufgenommen bei ausschließlicher Besetzung der Stufen mit Xenon. Die doppelte Periodizität bezügl. der Substrat Spots, in [1oo] Richtung zeigt geordnete Xenon-Adsorption in jeder 2. Kinke an. b) LEED Muster bei vollständiger Belegung der 1. Schicht mit Xenon. Die verbreiterten Spots O sind unaufgelöste Doppelspots zweier verschiedener Xe-Domänen, die um 9o° gegeneinander verdreht sind (siehe Figur 52): Domäne I (gestricheltes Hexagon) ▬ Einfach- und ▣ Mehrfachbeugungs-Spots; Domäne II (durchgezogene Linie) □ Einfach- und ⊡ Mehrfachbeugungs-Spots.



Figur 52: Xenon Struktur Modell: Auf der mittleren Terasse besetzen die Xe-Atome jeden 2. Kinkplatz. Auf der unteren Terrasse sind die beiden Domänen, die bei voller Monoschicht auftreten, zu sehen. Nur Domäne I wird in der 2. Schicht und in höheren Schichten beobachtet.

vorliegenden Fall breit genug, damit die Xenon Atome immer noch eine hexagonal dichte Struktur mit einem entsprechenden LEED Bild annehmen können. Bei Sättigung der ersten Monoschicht bildet die Xenon Adschicht zwei Domänen von hexagonal dicht gepackten Schichten (d_{Xe-Xe}=4.49Å), die schematisch in Figur 52 unten zu sehen sind.

Denkt man sich nun das in Figur 49 dargestellte ideale TLK-Oberflächenmodell bis zur hexagonal dicht-gepackten Monolage mit (Hartkugel) Xe-Atomen mit einem Durchmesser von 4.49 Å belegt, kann man berechnen, wieviel Reihen von Xe-Atomen parallel zu den Stufen auf einer Terrasse Platz haben. Für den Abstand h zwischen 2 benachbarten Xe-Reihen in einer hexagonal dichten Anordnung gilt:

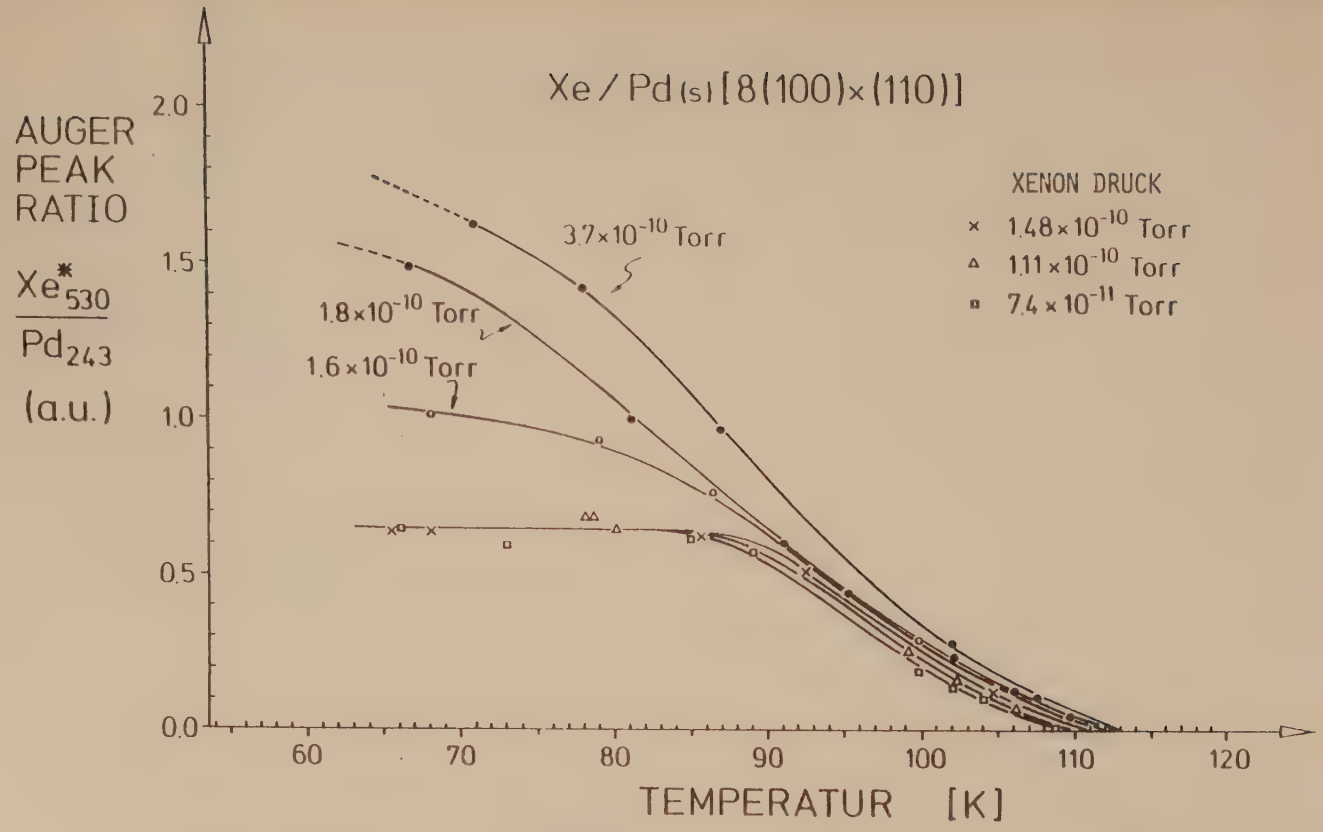
$$h = \frac{a}{2}\sqrt{3} = 3.889\ \text{Å}\ (a = \text{Gitterkonstante Xe} = 4.49\ \text{Å}).$$

Damit finden 4 Reihen Xe-Atome auf einer Terrasse Platz, davon 1 Reihe direkt an der Stufe. Wenn man die Temperatur auf 54K erniedrigt, bei einem Xenondruck von $1x10^{-7}$ Torr, so tritt Multischichtadsorption ein. Dies ergibt das LEED Bild einer (111) Fläche eines Xe-Einkristalls /65/ mit strenger sechsfacher Symmetrie, die ausschließlich mit dem Wachstum von Domäne I in Figur 52 korrespondiert.

4.2.2 Gleichgewichtsmessungen: Adsorptionsisobaren

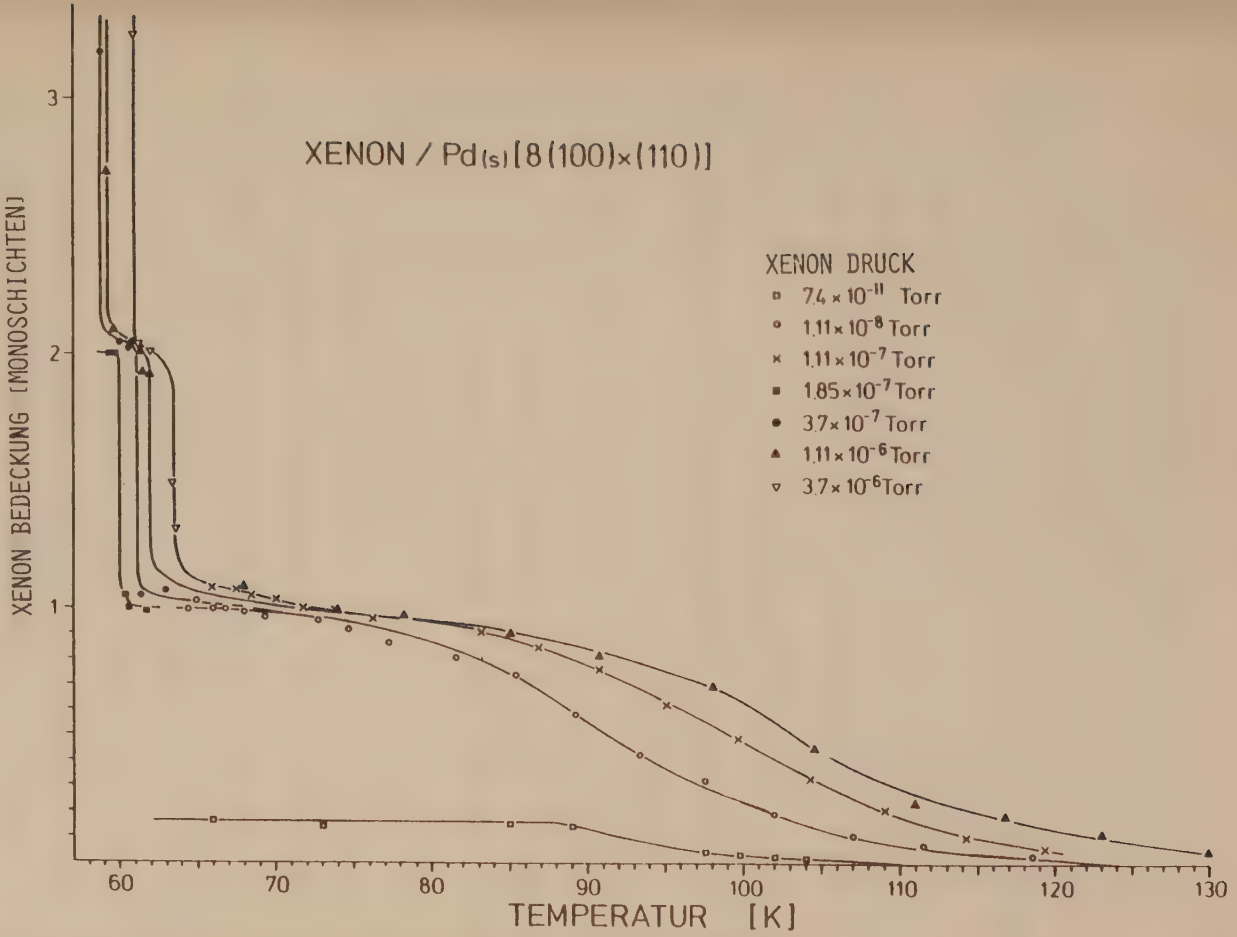
Die Xenon Adsorptionsisobaren für verschiedene Werte von Druck und Temperatur wurden folgendermaßen gemessen. Ein konkreter Xenon Druck wurde in der Kammer eingestellt, der Kristall wurde kurz hochgeheizt, um Verunreinigungen (im wesentlichen CO) zu desorbieren. Anschließend wurde im jeweiligen Xenon Druck bis auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und die Xe Bedeckung mit AES (Xe $M_5N_{45}N_{45}$=53oeV) gemessen. Die starken NVV Xenon Signale zwischen 35-4o eV konnten nicht als Maß für die Bedeckung verwendet werden, weil sie ihre Form und Lage mit zunehmender Bedeckung ändern; außerdem sind sie noch vom niederenergetischen Palladium Auger Peak überlagert. Während der Aufnahme der Isobaren wurden bisweilen neue Flashs bis 65oK durchgeführt, um die Sauberkeit der Probenoberfläche zu gewährleisten. Reproduzierbarkeit der Isobaren wurde dadurch geprüft, indem man die Temperaturen der Probe für einen gegebenen Druck sowohl erhöhte als auch erniedrigte. Gleichgewicht war dann erreicht, wenn die Höhe des differenzierten Signales (Maximum-Minimum-Abstand) zeitlich konstant blieb. Bei den niedrigsten Drucken und Temperaturen benötigte man ungefähr 6o Minuten für jeden Meßpunkt, um das Gleichgewicht zu erreichen.

Die Daten für extrem niedrige Xenon-Drucke sind in Figur 55 zu sehen. Aus praktischen Erwägungen heraus, zeigt die Y-Achse das Verhältnis zwischen Xe_{53o} und Pd_{243} Auger Signalen, welches später in Xenon Bedeckungen (ausgedrückt in Monolagen)



Figur 55: Ausgewählte Isobaren im niederen Druckbereich. Das 1. Plateau entspricht der Sättigung der Stufenplätze mit Xenon. Bei höheren Drucken werden auch die Terrassen populiert.

konvertiert wird. Bis zu einem Druck von $1.5x10^{-10}$ Torr (unter Berücksichtigung des Xenon Kalibrationsfaktors) erreicht die Xe Bedeckung ein erstes Plateau, das bei größeren Drucken überschritten wird. Aus früheren Arbeiten /17,51/ unter "Nicht-Gleichgewicht" Bedingungen ist bekannt, daß Xenon Atome zuerst die Stufenplätze populieren, mit einer höheren Adsorptionsenergie (durch TDS ermittelt) und einer höheren Elektronen-Bindungsenergie (bezüglich des Ferminiveaus) der Xenon UPS Signale. Die Xe-Bedeckung bei diesem Plateau stimmt sehr gut mit der theoretischen Xe Bedeckung überein, wenn man annimmt, daß in diesem Stadium ausschließlich Stufenplätze bedeckt sind (siehe anschließende Diskussion). Deswegen wird dieses Plateau in Figur 55 als Sättigung der atomaren Stufen mit Xenon aufgefaßt. Gemäß der niedrigeren Adsorptionsenergie ist die Population der Terrassenplätze unter diesen Bedingungen quasi vernachlässigbar (siehe Abschnitt 4.3.2). Repräsentative Isobaren, die einen weiteren Druck- und Temperaturbereich abdecken, sind in Figur 57, zusammen mit einer Isobare, welche die Sättigung der Stufenplätze zeigt, dargestellt. Man erreicht ein zweites Plateau für Drucke, die höher sind als diejenigen, die der Sättigung der Stufen entsprechen. Bei diesem zweiten Plateau wurde das LEED Muster beobachtet, das einer hexagonalen Anordnung von Xe Atomen auf der Oberfläche entspricht (siehe auch Figur 51b). Gemäß früherer Untersuchungen von Palmberg auf einer ungestuften Pd(1oo)-Fläche /64/ weiß man, daß nur bei Bedeckungen in der Nähe der Xe Monoschicht ein LEED Bild auftritt, das einer geordneten hexago-



Figur 57: Repräsentative Isobaren über den gesamten Druckbereich

nalen Xe Adschicht entspricht. Gemeinsam mit der Tatsache, daß die Xenon induzierte Austrittsarbeitserniedrigung (siehe folgendes Kapitel) bei diesem zweiten Plateau einen Knick zeigt, kommt man zu dem Schluß, daß die Bedeckung bei dem zweiten Plateau der vollständigen Xe Monoschicht entspricht. Die Y-Achse in Figur 57 ist in Xe Monoschichten kalibriert. Die Sättigung der Stufenplätze korrespondiert denn mit einer Bedeckung von θ_{Xe}=o.16. Gemäß den LEED Beobachtungen besteht die Gleichgewichtskonfiguration für an der Stufe adsorbiertes Xenon darin, daß jede zweite Kinke entlang der Stufe mit Xenon besetzt ist, d.h. N_s=o.81x1o^{14} Xe Atome/cm^2. Dies ergibt eine relative Bedeckung von θ_{Xe}(Stufe) =o.14 in exzellenter Übereinstimmung mit den Isobaren.

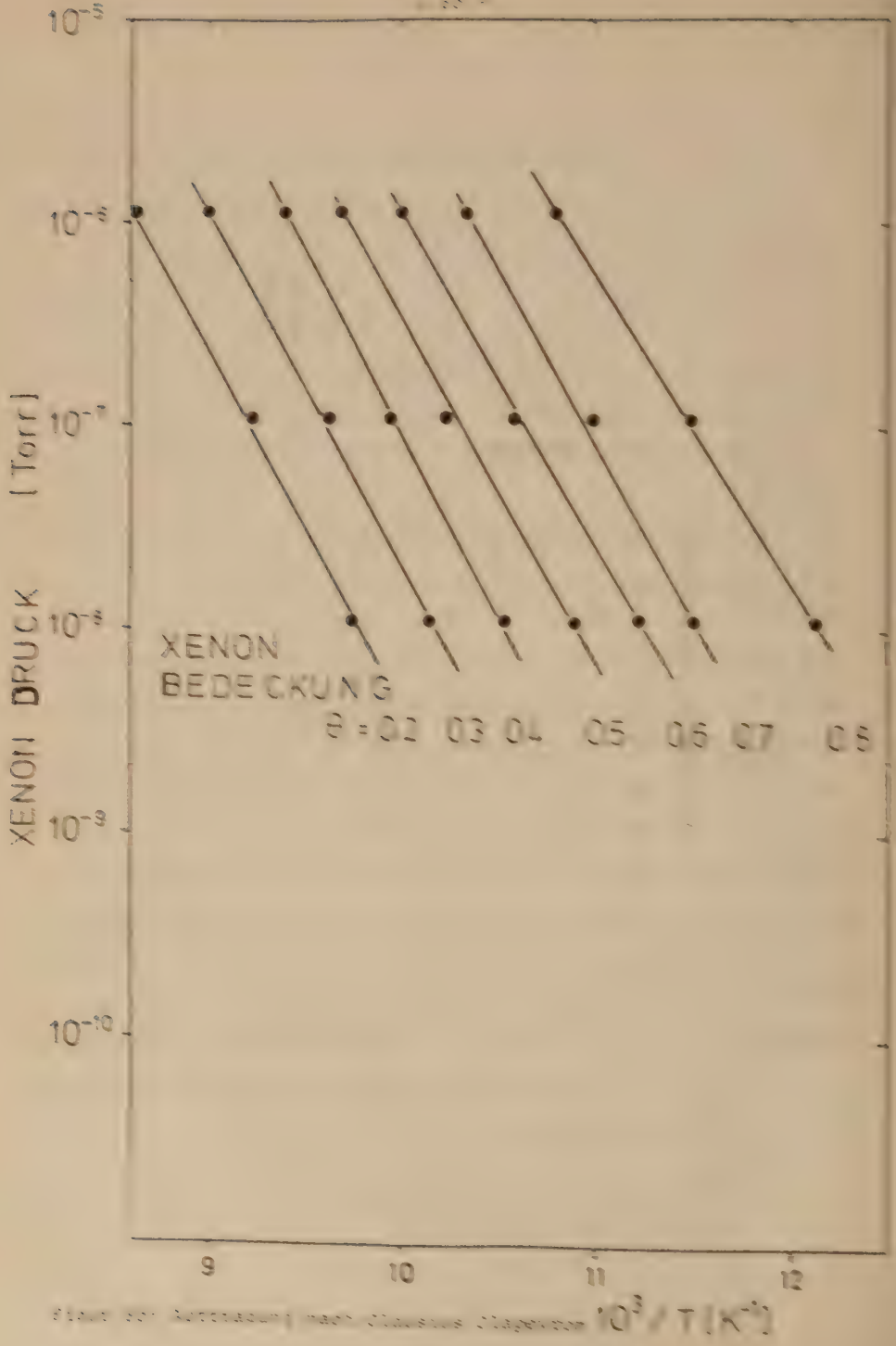
Wenn die Temperatur weiter erniedrigt wird, so erreicht man für jeden Xenon Druck ein weiteres Plateau bei einem Auger Peakverhältnis $\frac{Xe_{53o}}{Pd_{243}}$ = 2.2 mal höher als das vorher bestimmte Verhältnis, das der vollen Monoschicht entspricht. Die Form der niederenergetischen Xenon NVV Augerübergänge in diesem Bereich ist vollständig verschieden von derjenigen der ersten Monoschicht (siehe Figur 81a,b). Wenn man die Dämpfung der Augersignale vom Pd und der 1Xe-Schicht mitberücksichtigt, so resultiert ein Wert von zwei Monoschichten für die Xe Bedekkung bei diesem neu hinzugekommenen Plateau. Die Austrittsarbeitsänderung und die UPS Daten (siehe übernächstes Kapitel) unterstützen diese Schlußfolgerung. Der Übergang von der 1. zur 2. Schicht ist sehr steil (o.2-1K), während die Bildung der 1. Monoschicht sich über einen weiten Temperaturbereich

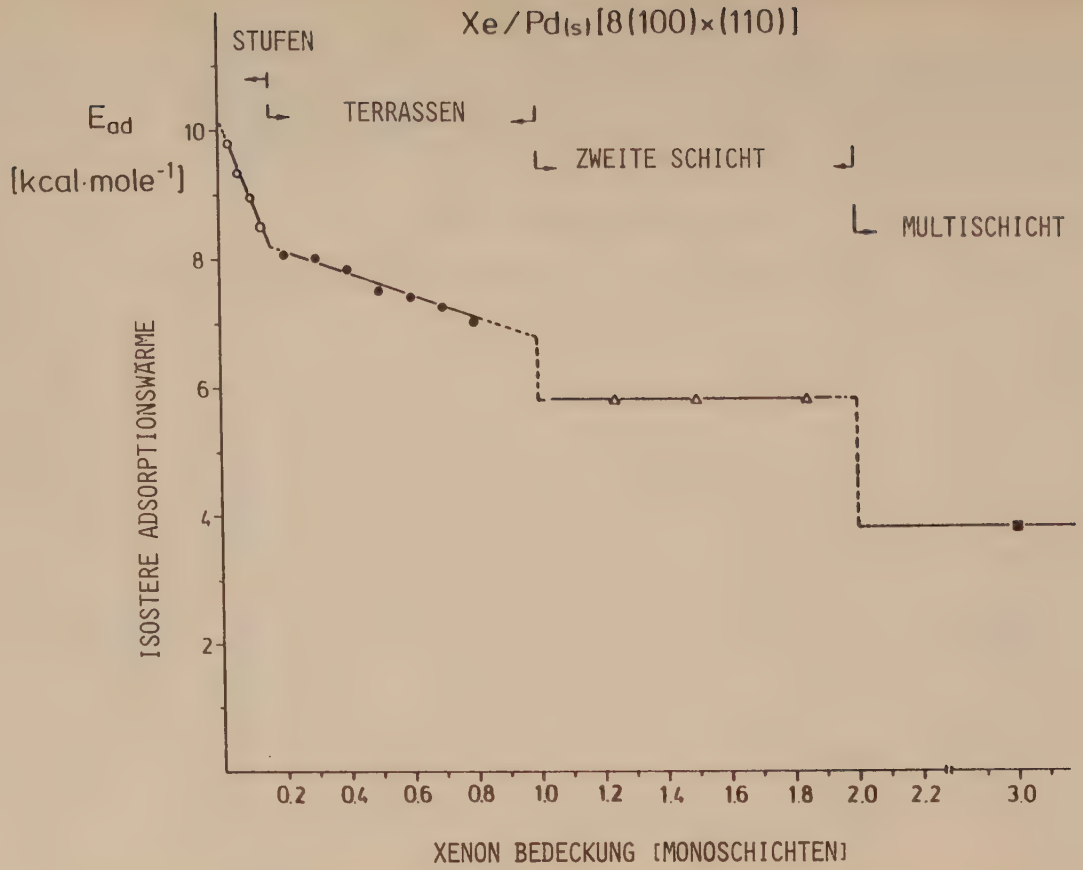
(~ 4oK) zieht. Diese abrupte Änderung in der Bedeckung bedeutet, daß eine geringe Druckänderung bei konstanter Temperatur oder eine kleine Temperaturänderung bei konstantem Druck am Gleichgewichtspunkt eine der Phasen verschwinden läßt. Dieses sprunghafte Anwachsen in der Bedeckung wird als Phasenübergang 1. Ordnung 2D gas $\rightleftharpoons$ 2D Festkörper /67,68/ innerhalb der 2. Schicht interpretiert, wobei sich die Adsorptionsenergie und das Volumen pro Atom während des Phasenübergangs diskontinuierlich ändern.

Das weitere, vertikale Anwachsen des Xenon Augersignals in Figur 57 oberhalb der 2. Schicht korrespondiert mit der Kondensation von Multischichten. Die Bildung dieser Multischichten wird nachgewiesen durch die Form der Xenon NVV Augersignale (siehe Figur 81c), das (111)LEED Muster (Figur 51b), die Änderung in der Austrittsarbeit (nächstes Kapitel), das UPS-Spektrum (übernächstes Kapitel) und schließlich das Anwachsen des Xe_{53o} Augersignals um einen Faktor 4-6.

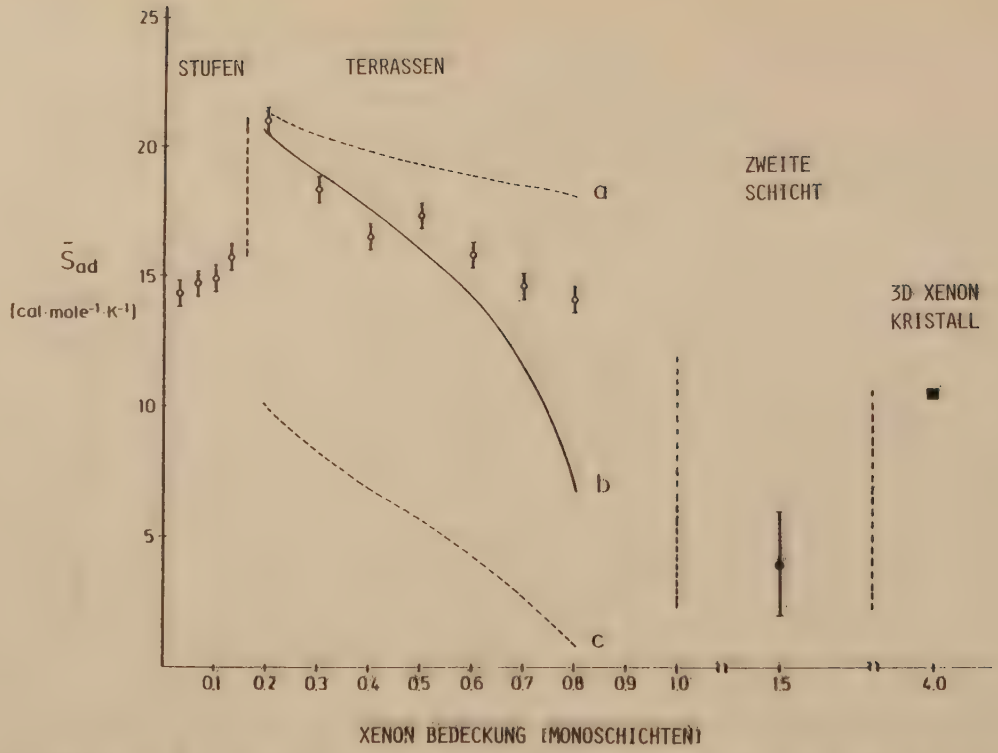
Aus Gleichgewichtsmessungen kann die isostere Adsorptionswärme als Funktion der Bedeckung für jede der oben identifizierten Adsorptionsstadien wie folgt ermittelt werden: Zuerst werden Gleichgewichtswerte von p und T bei konstanten Bedeckungen (Isosteren) aus den gemessenen Isobaren abgeleitet; dann wird $E_{ad}(\Theta)$ berechnet, indem man die Clausius-Clapeyron Gleichung bei konstanten Bedeckungen anwendet:

$$\left[\frac{d \ln p}{d\, 1/T}\right]_{\Theta} = -\frac{E_{ad}(\Theta)}{R} \qquad \text{(Gl. 59)}$$


XENON DRUCK [Torr]
XENON
BEDECKUNG
θ = 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8
10^-5
10^-6
10^-7
10^-8
10^-9
10^-10
9
10
11
12
10^3 / T [K^-1]



Figur 61: Isostere Adsorptionswärme von Xenon an den Stufen, auf der Terrasse, in der 2. Schicht und in der Multischicht



Figur 62: Differentielle molare Entropie von Xenon als Funktion der Bedeckung. Die Werte für die Terrassen werden mit folgenden theoretischen Modellen verglichen: a) vollständig mobiles 2D ideales Gas; b) Volmer Gas (Berücksichtigung des Eigenvolumens von Xenon); c) immobile Adsorption. Der Wert für den festen Xenon Kristall stammt aus /1o1/ und gilt für T=77K.

Figur 6o zeigt die Clausius-Clapeyron Auftragungen für verschiedene Bedeckungen im Submonolagenbereich. Die daraus abgeleiteten E_{ad}-Ergebnisse sind in Figur 61 gezeigt. Die isostere Adsorptionswärme für Stufen E_{ad}^{s} (Θ) nimmt linear mit der Bedeckung um ungefähr 2 kcal/Mol vom extrapolierten Wert bei der Bedeckung Null, E_{ad}^{s} (o) = 1o.2 kcal/Mol ab. Die anfängliche Adsorptionswärme von Xenon auf den Terrassen ist E_{ad}^{T} (o) = 8.2 kcal/Mol und damit in der Nähe des abschließenden Wertes für die Adsorption an den Stufen. E_{ad}^{T} nimmt auch linear mit der Bedeckung um ca. 1kcal/Mol ab, bis ein Wert von E_{ad}^{T} (1) = 6.8 kcal/Mol für eine volle Monoschicht erreicht ist. Für die flache Pd(1oo) Oberfläche berichtete Palmberg /64/ 7.6 kcal/Mol für die isostere Adsorptionswärme bei der Bedeckung Null, dieser Wert nahm monoton auf 6.4 kcal/Mol bei der vollen Monoschicht ab. Für die 2. Schicht, wo die Isobaren vertikal ansteigen und parallel zueinander verlaufen, erhält man eine isostere Adsorptionswärme, die unabhängig von der Bedeckung ist, nämlich E_{ad}^{sec} = 5.8 kcal/Mol. In Tabelle 65 sind auch die Energie- und Entropiewerte für Xenon in der 3. Schicht, wie sie aus UPS Adsorptionsisothermen /9/ entwickelt wurden, eingetragen. Die Clausius-Clapeyron Auswertung der Isobaren für die Multischichten ergibt einen Wert von E_{ad}^{multi} = 3.8 kcal/Mol, der identisch sein sollte mit der Sublimationsenergie von Xenon. Leming und Pollack /69/ haben die Sublimationswärme des Xenons im Temperaturbereich zwischen 76K und 1o4K zu 3.895 kcal/Mol bestimmt. Diese Zahl steht in ausgezeichneter Übereinstimmung zu unseren Daten.

Aus Gleichgewichtsmessungen kann der präexponentielle Faktor für die Desorption ν_D wie folgt berechnet werden. Die Adsorptionsrate ist gegeben durch:

$$\gamma_a = \frac{s\,p}{(2\pi\, mKT)^{1/2}} \qquad \text{(Gl. 64.1)}$$

wobei s der Haftkoeffizient (als 1 angenommen) ist, und die Desorptionsrate durch (Desorption nach 1. Ordnung):

$$\gamma_d = N\Theta\,\nu_d \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \qquad \text{(Gl. 64.2)}$$

wobei N die Zahl der Atome pro cm^2 bei Monoschichtbelegung ist. Mit der Gleichgewichtsbedingung $\gamma_a = \gamma_d$ erhält man:

$$\nu_d = \frac{s\,p}{N\,\Theta\,(2\pi\, mKT)^{1/2}} \exp\left(\frac{E_d}{RT}\right) \qquad \text{(Gl. 64.3)}$$

Dies ergibt für die Stufen einen Wert von $\nu_d = 4 \times 10^{+16 \pm 0.8}$ sec^{-1} und für die Terrassen $\nu_d = 3 \times 10^{+15 \pm 0.8}$ sec^{-1}. Die relativ hohe Ungenauigkeit kommt im wesentlichen aus der Unschärfe für E_{ad} ($\pm$ 0.3 kcal/Mol).

Die partielle molare Entropie der adsorbierten Schicht, S_{ad}, als Funktion der Bedeckung kann ebenfalls aus Gleichgewichtsdaten wie folgt erhalten werden.

Xe Schicht	Isostere Adsorptionswärme [kcal/Mol]	Adsorptionsentropie [cal/Mol·K]
1. Schicht	E_{ad}^{s} = 1o.2 - 8.2	S_{ad}^{s} = 14.o - 15.5
	E_{ad}^{T} = 8.2 - 6.8	S_{ad}^{T} = 21.o - 14.o
2. Schicht	E_{ad}^{sec} = 5.8	S_{ad}^{sec} = 4.o
3. Schicht	E_{ad}^{ter} = 4.6	S_{ad}^{ter} = 11.2
Multi-schichten	E_{subl} = 3.8	S_{3D} = 11.2

Tabelle 65: Isostere Adsorptionswärme und differentielle Adsorptionsentropie für die verschiedenen Xenon Schichten auf Pd(s) [8(1oo)x(11o)]. Die Werte für die 3. Schicht wurden aus Adsorptionsisothermen, aufgenommen mit UPS /9/ ermittelt. Der Wert für die Entropie im festen Xenon stammt aus der Arbeit von Clusius und Riccoboni /1o1/.

Die differentielle Adsorptionsentropie, ΔS ist gegeben durch /7o/:

$$\Delta S = S_{ad} - S_g^o = - R \cdot \ln \frac{P}{P_o} - \frac{E_d}{T_s} + \frac{E_a}{T_g} - \frac{R}{2} \ln\left(\frac{T_s}{T_g} + 1\right) \quad \text{(Gl. 66.1)}$$

S_{ad}: Partielle molare Entropie der adsorbierten Phase (cal K^{-1} Mol^{-1}).

S_g^o : Molare Entropie des Xenon in der Gasphase bei einem Druck P_o und einer Temperatur T_o.

P: Gleichgewichtsdruck vom Xenon (Torr)

P_o: Referenzdruck (hier wurde gewählt p_o = 76o Torr).

T_s: Oberflächentemperatur (K)

T_g: Gastemperatur (K)

E_d: Aktivierungsenergie für die Desorption (cal/Mol)

E_a: Aktivierungsenergie für die Adsorption (cal/Mol)

Obige Gleichung kann wesentlich vereinfacht werden. Die isostere Adsorptionsenergie E_{ad} ist mit E_a und E_d verknüpft.

$$E_{ad} = E_d - E_a + RT \quad \text{(Gl. 66.2)}$$

Mit E_a = O (für Xenon) folgt

$$E_d = E_{ad} - RT \quad \text{(Gl. 66.3) eingesetzt in (Gl. 66.1)}$$

Dies ergibt

$$S_{ad} = S_g^o - R \ln \frac{P}{P_o} - \frac{E_{ad}}{T} + R - \frac{R}{2} \ln \left(\frac{T_s}{T_g} + 1 \right) \qquad \text{(Gl. 67.1)}$$

bzw.

$$S_{ad} = S_g^o - R \ln \frac{P}{P_o} - \frac{E_{ad}}{T} + R \left[1 - \frac{1}{2} \left(\ln \frac{T_s}{T_g} + 1 \right) \right] \qquad \text{(Gl. 67.2)}$$

Der Term $R \left[1-1/2 \ln \frac{T_s}{T_g} + 1 \right]$ ist vernachlässigbar bei Temperaturen im verwendeten Meßbereich (>8oK).

Daher erhält man schließlich

$$S_{ad}(\Theta) = S_g^o - R \ln \frac{P}{P_o} - \left(\frac{E_{ad}}{T} \right)_\Theta \qquad \text{(Gl. 67.3)}$$

Der zweite Term auf der rechten Seite ist konstant für jede der gemessenen Isobaren, indessen variieren sowohl E_{ad} als auch T_s mit der Bedeckung. Beide Terme werden aus den experimentellen Daten berechnet. Die molare Entropie der Gasphase, S_g^o, ist gerade die Translationsentropie im Falle eines monoatomaren Gases, so wie es das Xenon ist; sie kann für ein ideales Gas bei 1 atm durch die Sackur-Tetrode Gleichung beschrieben werden:

$$S_g^o = S_{trans}^o = R \left[\frac{5}{2} + \ln \frac{(2\pi\, mKT_g)^{3/2}}{h^3 N_A} \cdot V \right] \qquad \text{(Gl.67.4)}$$

m : Atommasse von Xenon = 2.18×10^{-22} g

k : Boltzmann Konstante = 1.38×10^{-16} erg·K^{-1}

N_A: Avogadro Zahl = 6.023×10^{23} Mol^{-1}

V : Molvolumen bei T_g

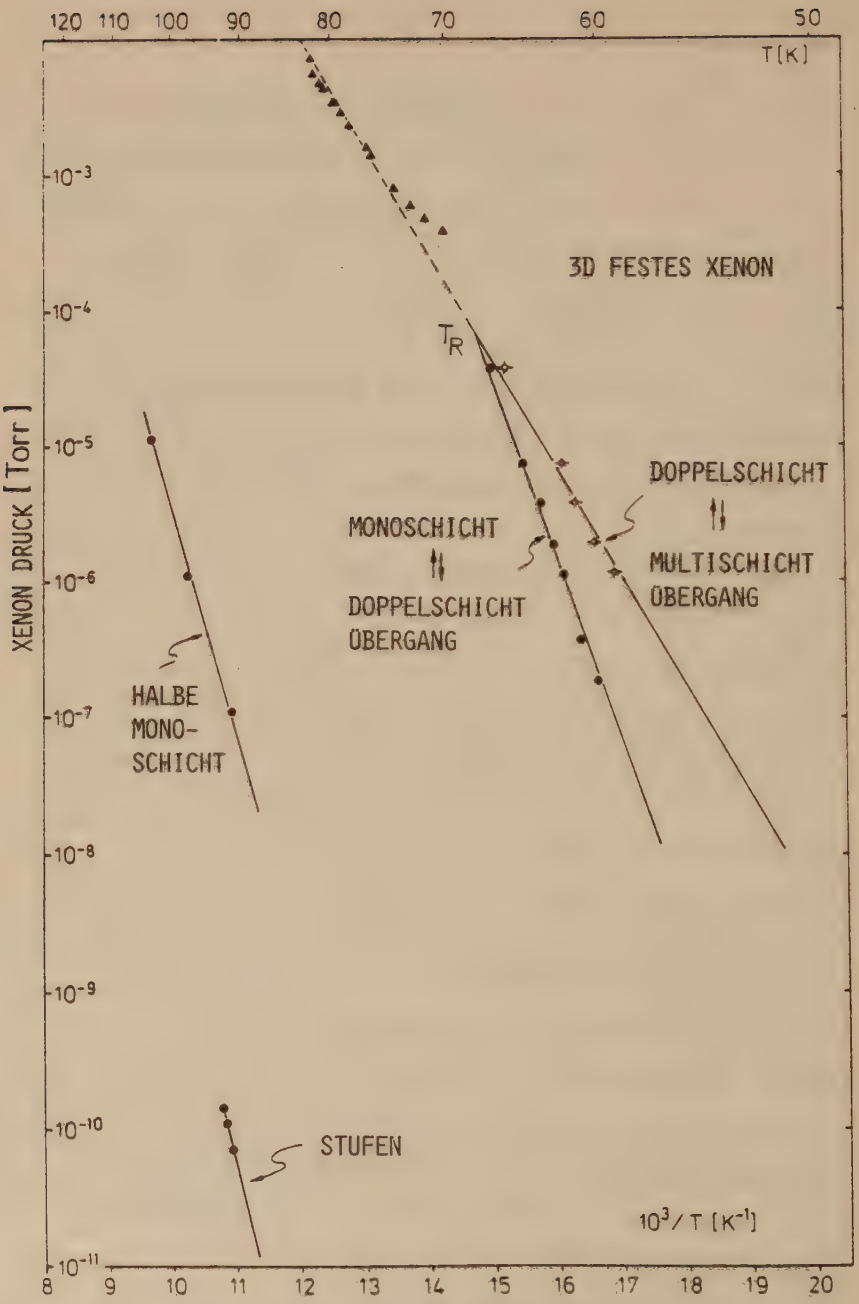
h : Planck'sche Konstante = 6.62×10^{-27} erg·sec

Setzt man die Ergebnisse von Gl. 67.4 in Gl. 67.3 ein, so kann man $S_{ad}(\Theta)$ berechnen. Die Resultate für die partielle molare Entropie der adsorbierten Schicht als Funktion der Bedekkung sind in Figur 62 gezeigt. Die Fehlerbalken kommen dadurch zustande, daß man verschiedene Isobaren benutzt, um $S_{ad}(\Theta)$ zu bekommen. Für die Adsorption an den Stufenplätzen ist S_{ad} ziemlich konstant mit einem Wert von 15 cal Mol^{-1} K^{-1}. Wenn die Adsorption auf den Terrassenplätzen beginnt, gibt es einen bemerkenswerten Anstieg von S_{ad} auf 20 cal Mol^{-1} K^{-1}. Mit zunehmender Terrassenpopulation nimmt S_{ad} kontinuierlich ab. In Figur 62 ist auch der experimentelle Wert der Entropie für die zweite Schicht eingetragen. In der Literatur gibt es nur einige wenige Beispiele, wo eine ähnliche Analyse durchgeführt wurde. Für H_2 /71/ und CO /72/ auf Pd(100) nimmt S_{ad} auffallend ab bis zur Monoschichtsättigung. Für Edelgasadsorption gibt es bisher nur Daten für Xe/Ni(100) /73/. Dort liegt unterschiedliches Verhalten vor, nach einer anfänglichen Abnahme von S_{ad} steigt die Entropie von $\Theta = 0.4$ bis zur Monoschichtsättigung auffallend an.

Die experimentellen Daten können auch verwendet werden, um das Phasendiagramm von Xenon auf dieser Fläche zu entwerfen. In

Figur 7o sind die Dreiecke Sublimationsdaten von Xenon aus /69/. Die durchgezogene Linie geht durch diese Daten und ihre Extrapolation hat eine Steigung, die der Sublimationsenergie (3.895 kcal/Mol) von Leming und Pollack's Messungen entspricht. Unsere Daten für die Kondensation von Xenon-Multischichten stimmen sehr gut mit dieser extrapolierten Geraden überein. Dies bedeutet, daß unsere Druckmessung (nach Korrektur für die Xenon Empfindlichkeit des Ionisationsmanometers) im wesentlichen korrekt ist. Genau genommen sind nur die Übergänge von der 1. zur 2. Schicht und von der 2. Schicht zur Multischicht echte Phasenübergänge. Die Adsorption der ersten Schicht an den Stufen und auf den Terrassen erfolgt kontinuierlich, d.h. sie zeigt eine langsame Variation von einem Gleichgewichtspunkt zum anderen durch Druck- und Temperaturänderung. Trotzdem sind in diesem Phasendiagramm in Figur 7o die Gleichgewichtsbedingungen eingetragen, die der Adsorption einer halben Monoschicht entsprechen, und auch der niedrige Druck- und Temperaturbereich, in dem die Adsorption im wesentlichen nur an Stufen stattfindet. In diesem Fall sind die Bedingungen gewählt, die der Besetzung von 6o% der verfügbaren Stufenplätze entsprechen.

Aus dem Phasendiagramm der Figur 7o kann die integrale Entropie der 2. Schicht bestimmt werden. Der Druck und die Temperatur eines 2-dimensionalen Phasenübergangs sind verknüpft mit der Änderung in der molaren Adsorptionsenergie ΔH und der molaren Entropie durch:



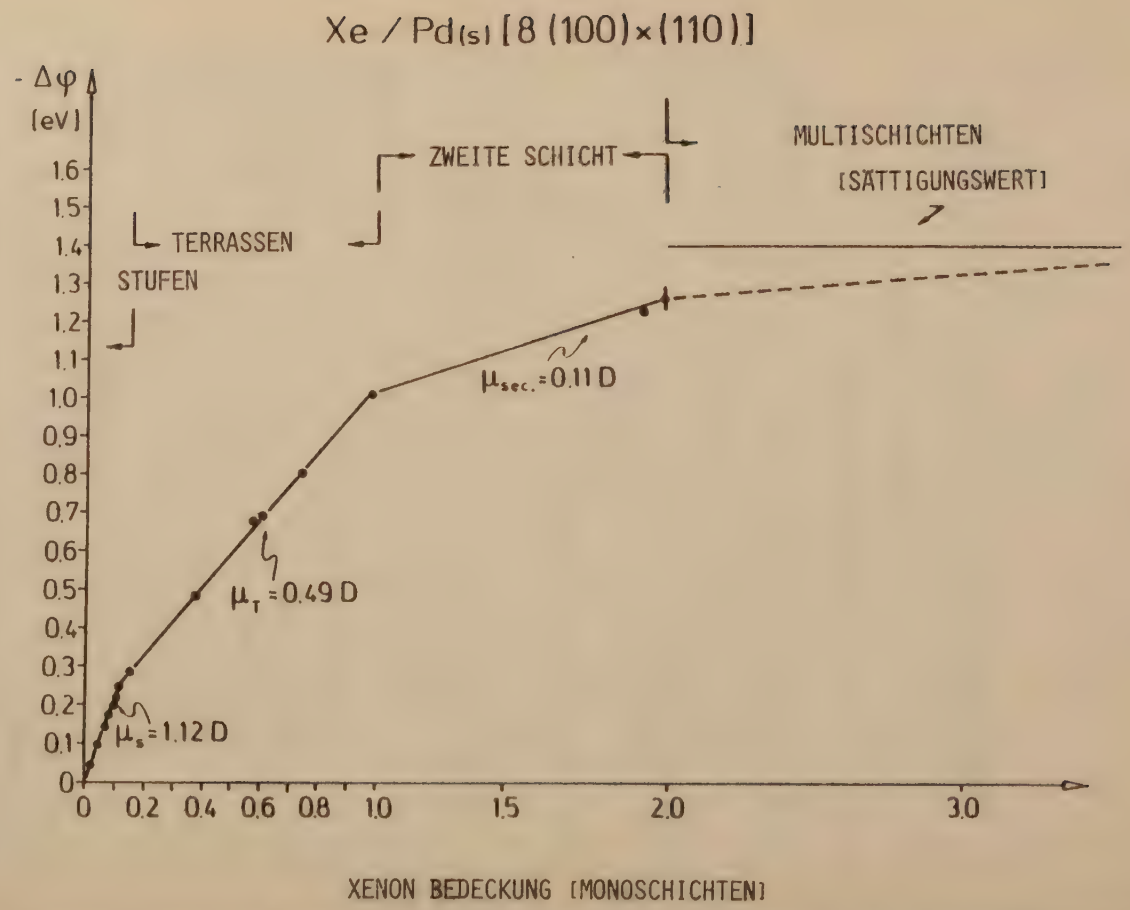
Figur 7o: Druck-Temperatur Phasendiagramm von Xenon auf PD(s) [8(1oo)x(11o)] (basierend auf AES Adsorptionsisobaren)

$$\ln \frac{P}{P_o} = \frac{-\Delta H}{RT} - \frac{1}{R}\left(S_{ad}^{sec} - S_g^o\right) \qquad \text{(Gl. 71)}$$

wobei S_{ad}^{sec} die integrale molare Entropie der zweiten Schicht ist, und S_g^o die molare Entropie der Gasphase beim Druck p_o. Obige Gleichung wird durch einfaches Umformen von Gl. 67.3 erreicht. Aus der Phasengrenze zwischen 1. und 2. Schicht wird ein Wert von $S_{ad}^{sec} = 4 \pm 2$ cal $Mol^{-1}K^{-1}$ für Temperaturen zwischen 6o und 68 K errechnet. Die Genauigkeit dieser Berechnung wird bestimmt durch die Steigung der experimentell ermittelten Geraden.

4.2.3 Austrittsarbeitsänderungen

Der gemittelte Wert für die Austrittsarbeit der sauberen Pd(s) [8(1oo)x(11o)] Oberfläche wurde zu 5.55 eV erhalten. Er ist damit, aufgrund der höheren Rauhigkeit /2oo/, etwas kleiner als auf der glatten Pd(1oo)-Fläche (φ_c=5.65eV) /2oa,51, 74, 2o5/. Die Xenon induzierte Austrittsarbeitserniedrigung ist in Figur 72 als Funktion der Xenon Bedeckung zu verfolgen. Es sind vier Bereiche linearer Abnahme unterscheidbar: Der erste Bereich geht bis zu einer Bedeckung von Θ_{Xe}=o.13; dort, bei der Sättigung der Stufen mit Xenon erhält man $\Delta\varphi$ = -o.27eV. Der zweite lineare Bereich erstreckt sich bis zur Sättigung der Monoschicht, die gesamte Änderung der Austrittsarbeit bei voller Monolage beträgt $\Delta\varphi$ = -1.o3eV. Eine weitere Abnahme von φ um o.23eV tritt ein, wenn die 2. Xenon Schicht adsor-



Figur 72: Xenon induzierte Austrittsarbeitserniedrigung als Funktion der Bedeckung

biert ist. Die Gesamtänderung bei Kondensation eines festen Xenon Einkristalls auf der Pd Fläche beträgt $\Delta\Phi = -1.4eV$.

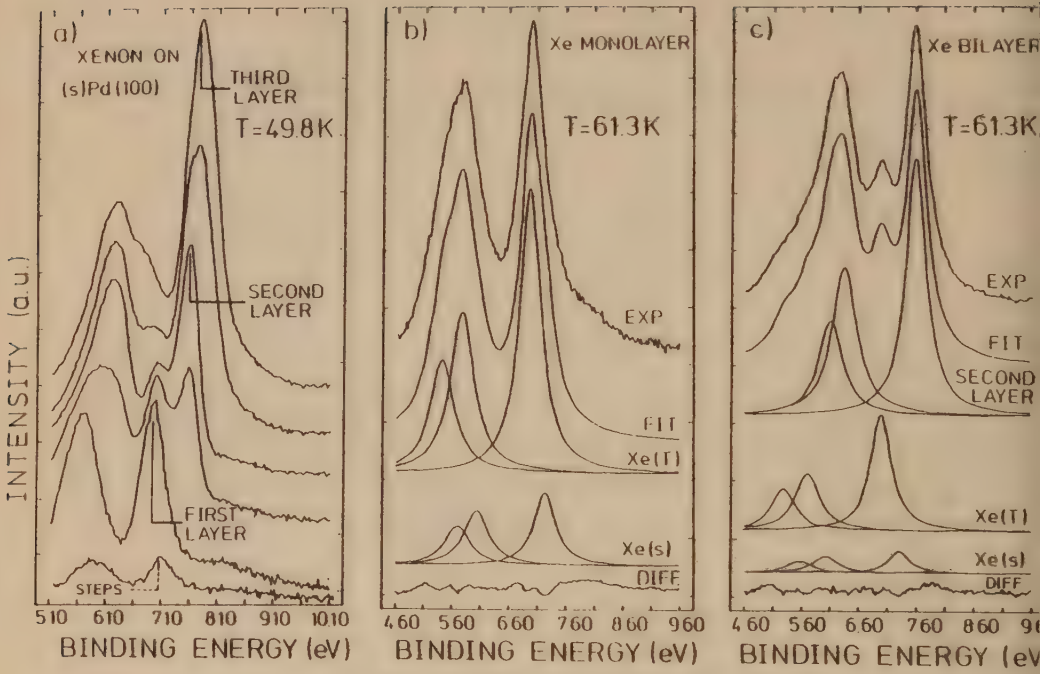
Aus der gemessenen $\Delta\Phi / \Theta_{Xe}$ Kurve kann mit Hilfe der Helmholtz-Beziehung:

$$\bar{\mu} = \frac{\Delta\Phi}{4\pi n_s} , \qquad \text{(Gl. 73)}$$

wobei n_s = Teilchendichte bei Sättigung (Tlch./cm^2) in jedem einzelnen Bereich, ein mittleres Dipolmoment $\bar{\mu}$ pro adsorbiertem Xenon-Atom auf den unterschiedlichen Adsorptionsplätzen ermittelt werden. Für Xenon an Stufen, auf Terrassen und in der 2. Schicht erhält man folgende Werte: μ_s = 1.12 D, μ_T = o.49 D und μ_{sec} = o.11 D.

4.2.4 Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX)

Einige ausgewählte UPS Differenzspektren, aufgenommen bei 49.8 K, die den interessanten Bereich des Xe $5p_{3/2}$ - und $5p_{1/2}$-Emission zeigen, sind in Figur 74a abgebildet. Aus früheren Messungen von Xenon an gestufen Metalloberflächen weiß man, daß die Xe 5p-Emission von den Stufen bei höherer Bindungsenergie erfolgt /17,51/. Bei sehr kleiner Bedeckung (o.5 L) werden nur die Stufen populiert. Erhöht man die Bedeckung (2.oL), so werden auch die Terrassenplätze sukzessive besetzt. Die Koexistenz von Xe(s)- und Xe(T)-Zustand wird leicht nachgewiesen, durch die plötzliche Verbreiterung der Xe $5p_{1/2}$-Emission



Figur 74: a) $5p_{3/2,1/2}$-UPS(HE I)Differenzspektren für sukzessive Xenonadsorption an Stufen- und Terrassenplätzen, in der 2.- und 3. Schicht bei 49.8K. b) Entfaltung des experimentellen Xe $5p_{3/2,1/2}$-Spektrums, aufgenommen bei Sättigung der 1. Schicht, in 2 Zustände, Xe(s) und Xe(T). Der Unterschied zwischen der experimentellen Kurve und der entfalteten Kurve ist im unteren Teil des Spektrums zu sehen.
c) Entfaltung des experimentellen Xe $5p_{3/2,1/2}$-Spektrums, bestehend aus 2 Schichten Xenon. Der Beitrag der 1. Schicht ist gegenüber der 2. Schicht um 55 % gedämpft. DIFF zeigt den Unterschied zwischen der experimentellen Kurve und dem Fit.

zu niedrigerer Bindungsenergie hin, wenn die Terrassenplätze beginnen, einen Beitrag zu liefern /17,51/. Beide Zustände koexistieren, mit einer kontinuierlichen Verschiebung zu höherer Bindungsenergie, bis zur Vervollständigung der 1. Schicht (8L).

Weiteres Ansteigen in der Bedeckung produziert das Auftreten eines neuen $5p_{1/2}$-Peaks bei höherer Bindungsenergie (E_B^F=7.6o eV). Dies korrespondiert mit der Kondensation der 2. Schicht Xenon. Eine Schulter, die zurückzuführen ist auf die gedämpfte Emission von der 1. Schicht, ist außerdem nachweisbar. Die Bildung der 3. Schicht tritt bei noch höherer Bedeckung auf. Dadurch verschiebt die Xe $5p_{1/2}$-Emission noch einmal zu etwas höherer Bindungsenergie (E_B^F=7.8oeV).

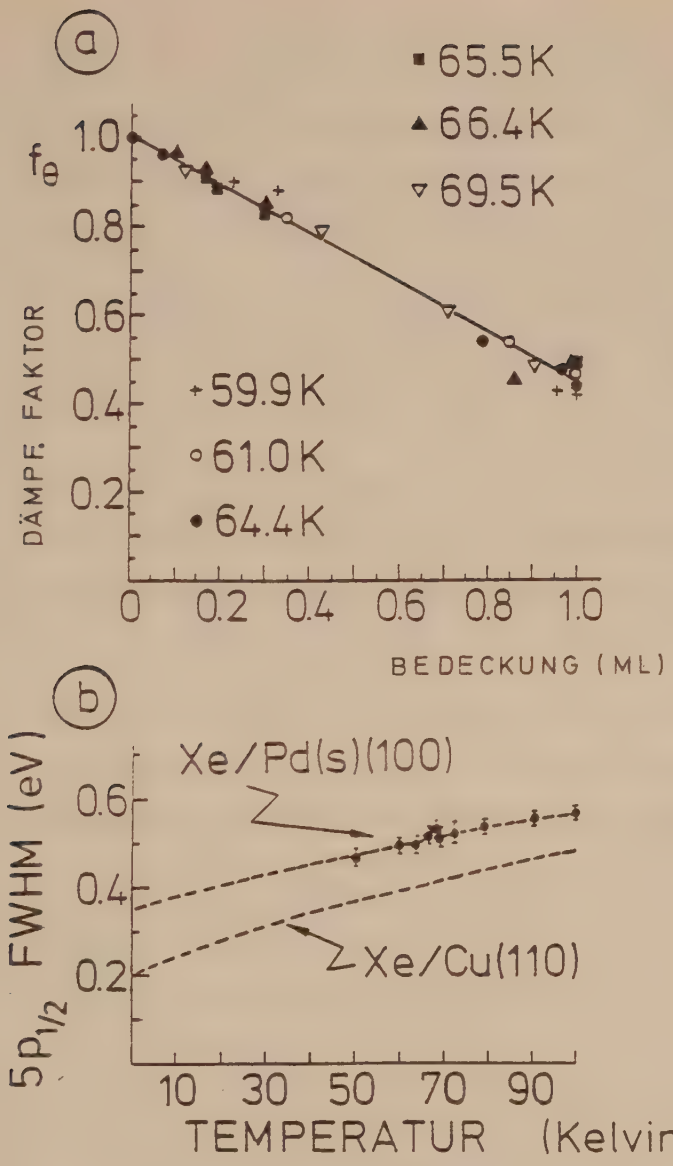
Die quantitative Auswertung der UP-Spektren erfolgt mit Hilfe einer Entfaltung /17,51/ auf der Basis von Lorentz-Funktionen. Um die exakte energetische Position, die Form und Intensität der Xenon-Signale zu bestimmen, wurde zunächst der gemessene Untergrund der unbedeckten Fläche abgezogen. Das $5p_{1/2}$-Signal wird mit einer Lorentzfunktion der Halbwertsbreite o.44 eV pro Zustand entfaltet, während das $5p_{3/2}$-Signal mit zwei Lorentzfunktionen pro Zustand gefittet wird, gemäß $m_j=\pm 3/2, \pm 1/2$ /1o2,159/. Die experimentellen Daten für die vollständige 1. Schicht bei 61.3K und die entsprechende Enfaltung in die beiden Zustände Xe(T) und Xe(s) ist in Figur 74b gezeigt. Quantitative Information wird nur aus dem $5p_{1/2}$-Peak herausgeholt /17,2oa). Der Unterschied in der Bindungsenergie zwischen Xe (T) und Xe(s) ist o.3o eV, und damit beträchtlich kleiner als

derjenige, der kürzlich für (s) Ru(ooo1) /17/ und (s) Pt(111) /5a/ gemessen wurde. Die Anwendung des Entfaltungsprozesses führt zu den relativen Intensitäten und Bindungsenergien aller $5p_{1/2}$-Zustände.

Im Grenzfall verschwindender Bedeckung erhält man $E^{F}_{B,o}$=6.88eV für Xe(s) und 6.58eV für Xe(T). Bei Sättigung der 1. Schicht lauten diese Werte 7.25 eV bzw. 6.99 eV. Ähnliche bedeckungsabhängige Verschiebungen für Xenon sind auf vielen anderen Flächen /15,17,18/ ebenfalls beobachtet worden. Die experimentellen Daten für die 2. Xe-Schicht wurden wie folgt erhalten:

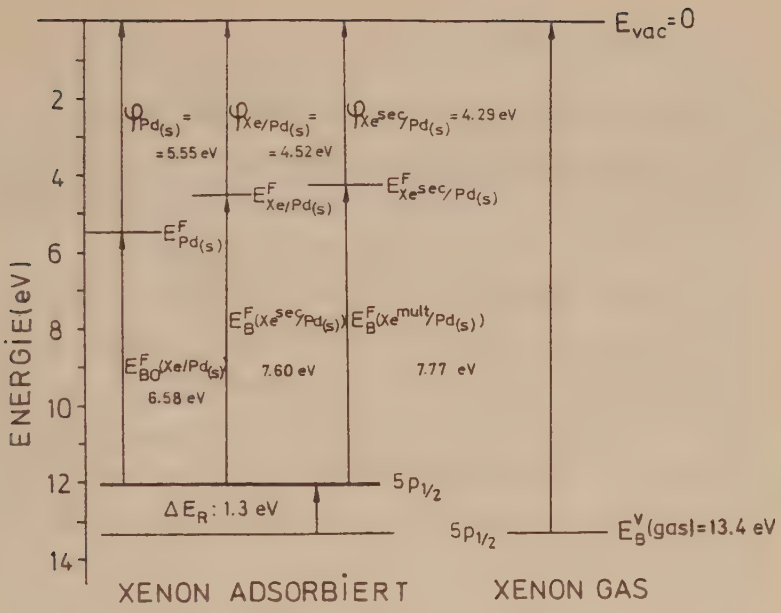
Zunächst wird der Beitrag der 1. Schicht subtrahiert, unter Benützung eines Dämpfungsfaktors von o.45. Dieser Dämpfungsfaktor der 1. Schicht kommt durch die Adsorption der 2. Schicht zustande. Figur 77a zeigt den Dämpfungsfaktor des $5p_{1/2}$-Signals als Funktion der Xenon-Bedeckung. Die so erhaltene Kurve spiegelt direkt den Beitrag der 1. Schicht Xenon wider (Figur 74c). Die Xe 5p-Linien der 2. Schicht sind bezüglich des Xe 5p-Peaks bei verschwindender Bedeckung in der 1. Schicht um 1.o4$\pm$o.o3 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben, und um o.61$\pm$o.o3 eV im Hinblick auf die Xe 5p-Signale bei vollständig besetzter 1. Lage. Diese energetischen Separationen sind in voller Übereinstimmung zu früheren Resultaten /76/.

Im Kapitel 3 wurde bereits erklärt, daß die elektronische Bindungsenergie der Rumpf- und Valenzniveaux vom adsorbierten Xenon unabhängig vom Substrat ist, wenn sie auf das Vakuum-Niveau bezogen wird (siehe auch /4,6,9,17,18,2o/). So können die



Figur 77: a) Experimenteller Dämpfungsfaktor der Intensität der 1. Xe Schicht als Funktion der Bedeckung in der 2. Xe Schicht.
b) Halbwertsbreite (FWHM) des Xe $5p_{1/2}$-Signals als Funktion der Temperatur; Vergleichsdaten für Xe auf Cu(11o) stammen von Horn et al. /81,246/.

gemessenen "Shifts" in der Bindungsenergie, bezogen auf das Fermi-Niveau vollständig erklärt werden durch Austrittsarbeitsänderungen des Substrates, auf dem die Adsorption stattfindet. Das dies in der Tat der Fall ist, zeigt Figur 79: Die Xe $5p_{1/2}$ -Bindungsenergie, bezogen auf das Vakuum-Niveau, ist konstant, unabhängig vom Substrat, auf dem die Adsorption eintritt. Die Bindungsenergie bei verschwindender Bedeckung von Xenon, adsorbiert auf der Sauberen Pd(s)[8(1oo)x(11o)] Fläche ist 6.58 eV. Die Austrittsarbeit des reinen Substrates ist 5.55 eV, dies ergibt 12.1 eV für die Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie, bezogen auf das Vakuum-Niveau. Dasselbe Ergebnis erhält man, wenn man die Bindungsenergie der 2. Schicht Xenon (7.6o eV) zum φ-Wert der mit einer Schicht Xenon bedeckten Pd-Fläche (4.52eV) addiert. Ebenfalls zum gleichen Resultat kommt man, wenn man die Bindungsenergie von der Xenon-Multischicht (7.8o eV) zu der Austrittsarbeit der Oberfläche (4.29eV), auf der zwei Schichten Xenon adsorbiert sind, addiert. Die Schicht-abhängige Verschiebung in den gemessenen UPS-Bindungsenergien (bezogen auf das Fermi-Niveau) wird daher hier im wesentlichen auf einen "initial state" Effekt zurückgeführt. Die unterschiedlichen Bindungsenergien (E_B^F) spiegeln sich direkt wieder in den Austrittsarbeitsdifferenzen zwischen den verschiedenen Substraten (sauberes Metall und bedeckt mit erster und zweiter Xenon-Schicht). Dieses Modell ist in jüngster Zeit auch auf andere Edelgase (Ar,Kr) und physisorbierte Moleküle (CO, O_2,N_2) mit Erfolg ausgedehnt worden /77,78/.

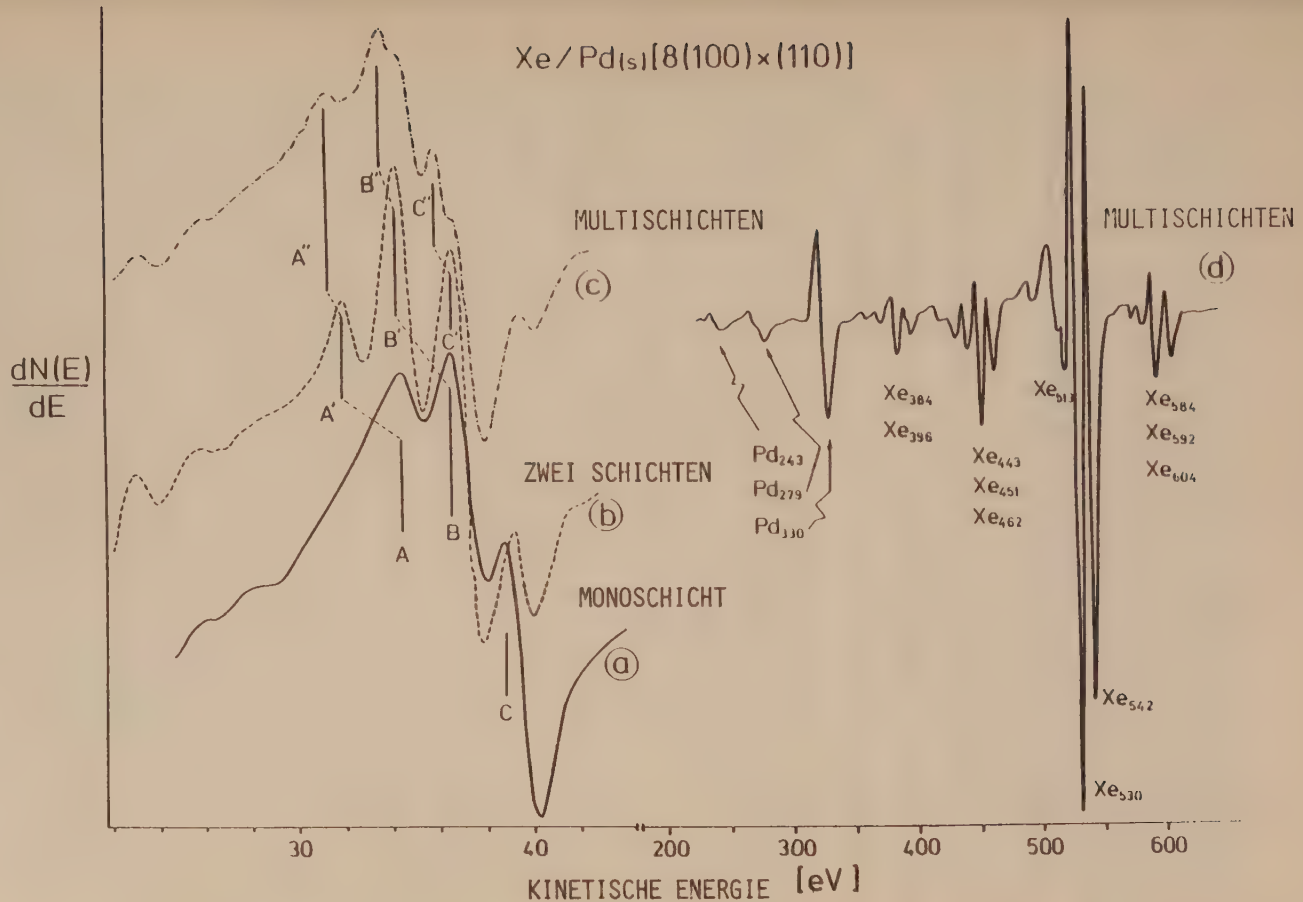


Figur 79: Korrelation zwischen Austrittsarbeit des Substrates und Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie.

Beachte: $E^V_B = \varphi + E^F_B$ = konstant in allen 3 Fällen. Die Abweichung von E^V_B vom Gasphasenwert um ΔE_R = 1,3 eV wird auf extraatomare Relaxation zurückgeführt.

4.2.5 Auger-Resultate

Die experimentelle Peakform der niederenergetischen Xenon Augerübergänge ist in Figur 81 gezeigt. Die Kurve (a) entspricht der 1. Schicht von adsorbiertem Xenon. Die Zuordnungen A,B und C stehen für die $M_2M_3O_{23}$, $M_1M_3N_3$ und $N_{45}O_{23}O_{23}$ Augerübergänge. Das Spektrum, das der Kondensation der 2. Schicht entspricht, zeigt Kurve (b). Ein neues Signal, A' genannt, erscheint auf der niederenergetischen Seite des Spektrums. Außerdem ist das Erscheinungsbild von Spektrum (b) unterschiedlich von Kurve (a). Tatsächlich stellt nämlich Kurve (b) die Überlagerung zweier Monoschichtspektren dar, wobei dasjenige Spektrum, das der 2. Schicht entspricht, um ungefähr 2 eV zu niedriger kinetischer Energie verschoben ist, gegenüber demjenigen, das der 1. Schicht entspricht. Das bedeutet, daß Peak A' dem A-Peak der 2. Schicht entspricht, während der Peak B' Beiträge vom B-Peak der 2. Schicht und dem (im wesentlichen nicht verschobenen) A-Peak der 1. Schicht enthält. Genauso ist Peak C' zusammengesetzt aus dem nicht verschobenen Peak B der 1. Schicht plus Peak C der 2. Schicht. Kurve (c) zeigt das Augerspektrum für die Xenon-Multischicht. Beiträge, die von den Signalen A', B' und C' der 2. Schicht kommen, sind als Schultern auf der hochenergetischen Seite noch sichtbar. Die Hauptsignale A", B" und C" werden wieder in derselben Weise interpretiert: A" setzt sich zusammen aus einem nicht verschobenen Peak A' der 2. Schicht plus einem o.4 eV zu niedrigerer kinetischer Energie verschobenen Peak A', der von der



Figur 81: Experimentelle Linienform des Xe NVV AES Peaks für a) die 1. Schicht, b) die 2. Schicht und c) die Xe Multischicht, d) zeigt das AES-Spektrum im hochenergetischen Bereich für Multischichten von Xenon.

Xenon-Multischicht stammt (damit von Xenon, das oberhalb der 2. Schicht sitzt). Für die Signale B" und C" gilt Analoges. Kurve (d) zeigt schließlich das Augerspektrum für die Xe-Multischicht (~4 Lagen) im hochenergetischen Bereich. Drei Augerübergänge, die vom Palladium Substrat kommen, sind noch sichtbar. Das vorliegende Spektrum befindet sich in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen für die Gasphase /75/ und für einen Xenon Einkristall, der auf Ir(111) aufwuchs /65/. Die Peak-Zuordnungen sind aus Figur 81 zu ersehen.

Die Verschiebung in den Bindungsenergien, die mit AES gemessen wurde, bedarf eines Kommentares. Schicht-abhängige Verschiebungen in der Bindungsenergie von Xenon wurden zuerst von Kaindl et al. /76/ entdeckt. Es ist allgemein bekannt, daß die kinetischen Energien von Photoelektronen (oder Augerelektronen) von Adsorbaten in Bezug auf die Gasphasenwerte verschoben sind, und zwar sowohl durch "initial-state" Effekte (Abschnitt 4.2.4), als auch durch "final-state" Relaxationseffekte. Kaindl et al. /76/ interpretierten ihre Befunde mit Hilfe einer "Bildladungsabschirmung" des Loches im "final-state" (2 Löcher im AES) durch die Elektronen des Metalls (Substrat). Die Wirksamkeit der Abschirmung durch die Metallelektronen nimmt ab mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche. Daher verschiebt die Auger-(UPS)-Emission von der 2. (und allen weiteren) Schicht(en) zu höheren Bindungsenergien, d.h. zu niedrigeren kinetischen Energien.
An dieser Stelle sollen nicht die experimentellen UPS oder AES Verschiebungen im Detail diskutiert werden, sondern nur gezeigt

werden, daß die verschiedenen Xe-Peakformen als Fingerabdruck verwendet werden können. Die Zahl der adsorbierten Xe-Schichten unter Gleichgewichtsbedingungen kann anhand der charakteristischen UPS und AES Peakform eindeutig bestimmt werden.

4.3 Diskussion

4.3.1 LEED-Muster

Das Fehlen eines charakteristischen Beugungsmusters bei Xenon-Bedeckungen unterhalb der Terrassensättigung zeigt, daß unter diesen Bedingungen die Xe-Atome entweder vollständig mobil sind, oder immobil und statistisch verteilt sind.

Das Einsetzen des Übergangs zwischen mobiler und immobiler Adsorption findet i.a. bei $T \sim \frac{E_m}{10K}$ statt /45/, wobei E_m die Aktivierungsenergie für die Wanderung zwischen benachbarten Plätzen ist und für Xenon zu 10-20% von E_{ad} angenommen wird /79/. Für die vorliegende gestufte Pd-Fläche bedeutet dies, daß E_m zwischen 1-2 kcal/Mol für Xenon liegt. Darüberhinaus führen repulsive Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Atomen zu einer Erniedrigung der Aktivierungsbarriere für die Oberflächendiffusion /240/. Im vorliegenden Fall tritt der immobile-mobile Übergang bei ungefähr 50K ein, deswegen ist die Xenon-Adschicht gewiß mobil bei Temperaturen, bei denen die Gleichgewichtsmessungen für die 1. Schicht durchgeführt wurden (>80K). Diese Schlußfolgerung wird durch die Entropiemessungen vollständig unterstützt. In dem Maße, wie die Be-

deckung anwächst und schließlich eine Monoschicht erreicht, wird die Beweglichkeit der adsorbierten Xenon-Atome durch laterale Wechselwirkungen eingeschränkt, bis schließlich die hexagonal dichte Anordnung erreicht wird, wie sie im allgemeinen bei Xenon-Adsorption gebildet wird. Dies ist Hinweis darauf, daß repulsive Wechselwirkungen überwiegen, die Xe-Inseln unterhalb der Monoschicht verhindern, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Christmann und Demuth /73/ für Xe/Ni(1oo) und Horn et al. /81/ für Xe/Cu(11o).

4.3.2 Unterschiede in der Adsorptionsenergie zwischen Terrassen und Stufen

Die isostere Adsorptionswärme von Xenon bei verschwindender Bedeckung an den Stufen ist ca. 2 kcal/Mol höher als auf den Terrassen. Dies ist eine Bestätigung früherer Flash-Desorptions-Ergebnisse /51/ auf derselben Fläche. Man weiß aus "Nicht-Gleichgewichts" UPS Messungen (als Funktion des Xenon-Angebots) daß die Xe-Adsorption zunächst entlang den Stufen eintritt, und nur wenn keine Stufenplätze mehr verfügbar sind, adsorbieren die Xe-Atome auch auf den Terrassenplätzen /51/. Frühere Versuche, Xenon-Isothermen auf gestuften Oberflächen zu messen, um unterschiedliches Auffüllen der Stufen und Terrassen unter Gleichgewichtsbedingungen nachzuweisen, mißlangen. So berichteten Bardi et al. /82/ für die gestufte Cu(61o) Oberfläche eine isostere Adsorptionswärme, E_{ad} = 6.5 kcal/Mol für $\Theta_{Xe} \leq$ o.4, die nur unwesentlich höher war, als der Wert

von 6.2 kcal/Mol für die flache, ungestufte Cu(1oo) Oberfläche /83/. Sie beobachteten, daß der Phasenübergang 1. Ordnung 2Dgas $\rightleftharpoons$ 2DFestkörper, der auf der glatten Cu(1oo) Fläche stattfindet, auf der gestuften Cu-Fläche verbreitert und kontinuierlich wird, mit keinerlei Unterschied zwischen der Population der Stufen- und Terrassenplätze. Die Gleichgewichtsverteilung zwischen Xe-Atomen auf Stufenplätzen und solchen auf Terrassenplätzen wird nämlich durch den Unterschied in der freien Enthalpie für die Adsorption auf beiden Plätzen bestimmt. Die Adsorption an Stufenplätzen ist so lange bevorzugt, so lange gilt

$$\Delta G_{Stufe} < \Delta G_{Terrasse}$$

oder

$$[E^s_{ad} - E^T_{ad}] - T[S^s_{ad} - S^t_{ad}] < 0$$

und die Gleichgewichtskonstante für den Prozeß $Xe_{Stufe} \rightleftharpoons Xe_{Terrasse}$ ist gegeben durch

$$K = \frac{n_{Terrassen}}{n_{Stufe}} = \exp\left[(\Delta G_{Stufe} - \Delta G_{Terrasse})/RT\right]$$

oder $K = \exp.\ [(E^s_{ad} - E^T_{ad}) - T(S^s_{ad} - S^T_{ad})] \,/\, RT$

Bei Sättigung der Stufen beträgt $E^s_{ad} - E^T_{ad}$ = -o.5 kcal/Mol, $S^s_{ad} - S^T_{ad}$ = +5 cal/Mol^{-1}K^{-1}. Bis zu einer Bedeckung von $\ominus$ = o.11 ($\hat{=}$ 8o% der Stufensättigung) ist die Population von Stufen-

plätzen im untersuchten Druck- und Temperaturbereich immer 2-3 Größenordnungen höher als die Population von Terrassenplätzen. Nur bei Temperaturen oberhalb ~ 11oK tritt eine gleichzeitige Population der Terrassen und Stufen ein.

Die Tatsache, daß es überhaupt einen Unterschied zwischen E_{ad}^{S} und E_{ad}^{T} gibt, ist mit einfachen Koordinationsüberlegungen von Ehrlich et al. /79/ im Einklang. Dieses Koordinationsbild würde auch leicht die Ordnung von E_{ad} auf verschiedenen Flächen desselben Metalls erklären, wie sie für Pd experimentell gefunden wurde /2oa,2o5/. Darüberhinaus würde zusätzlicher Ladungstransfer zwischen Xe-Atomen und metallischen Stufen zu einem größeren "chemischen" Beitrag zur Bindungsenergie an den Stufen führen. In der Tat wurde die Bindung eines Ad-Atoms an Stufen eines "Jellium" Metalls kürzlich von Thompson und Huntington /84/ berechnet. Sie haben herausgefunden, daß die Bindungsenergie des Ad-Atoms dort um ca. 4o% anwächst,in Bezug auf den Wert für die flache Oberfläche, wenn man sich der Stufe von der unteren Terrasse her nähert. Angesichts der Einfachheit dieses Modells stimmt dieser Wert ziemlich gut mit unserem experimentell beobachteten Anwachsen von E_{ad} um ca. 25% überein. Unsere beobachtete Vergrößerung des Xenon Dipolmoments an Stufenplätzen wird genauso durch dieses Modell vorausgesagt.

4.3.3 Variation der Adsorptionsenergie mit der Bedeckung innerhalb der 1. Schicht

Wir haben eine kontinuierliche Abnahme von E_{ad} mit der Bedekkung, sowohl für Stufen, als auch für Terrassen festgestellt. In beiden Fällen ist die Abnahme ΔE_{ad} nahezu linear mit der Bedeckung. Für die Terrassenplätze ist ΔE_{ad}^{T} ungefähr 1 kcal/Mol, in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen von Palmberg /64/ auf der flachen Pd(1oo) Fläche, von Dresser et al. /85/ auf W(111) und von Wandelt et al. /17/ auf (s) Ru (ooo1). Die Abnahme von E_{ad} (Θ) wird gewöhnlich auf die Existenz von lateralen repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Ad-Atomen zurückgeführt. Diese repulsiven Wechselwirkungen können entstehen durch:

1) direkte Dipol-Dipol Abstoßung
   Diese Repulsion ist u.a. auch verantwortlich für den nichtlinearen Abfall der Austrittsarbeit mit der Bedeckung, d.h. die Abnahme des induzierten Dipolmomentes μ mit zunehmender Bedeckung gemäß wechselseitigen Depolarisationseffekten.

2) direkte Orbital-Überlappung

3) indirekte Wechselwirkungen durch das Substrat.

Die Wirkung von Kurz-reichweitiger Repulsion gemäß direkter Orbital-Überlappung, wie sie für CO auf Pd(1oo) /72/ z.B. ge-

funden wurde, würde zu einer Abnahme der Adsorptionsenergie erst bei relativ hohen Bedeckungen führen. Dies ist offensichtlich nicht der Fall bei Xenon. Indirekte Wechselwirkungen über das Substrat, wie sie z.B. bei H_2 auf Pd(1oo) /71/ vorkommen, können attraktiv oder repulsiv sein, aber in jedem Fall klingen sie innerhalb weniger atomarer Abstände (ca.2-3 Gitterkonstanten) ab, und deswegen sollte ihr Beitrag bei niedrigen Bedeckungen nicht sehr bedeutend sein. Dipol-Dipol Repulsions Effekte verursachen auch (im Falle statistischer Verteilung) eine Bedeckungsgrad-abhängige Abnahme der isosteren Adsorptionswärme /15/.

$$\Delta E_{ad} = - \frac{4\pi N_s \mu^2 \Theta}{r} \qquad \text{(Gl. 88)}$$

wobei N_s: Xenon-Bedeckung bei Sättigung (Atome/cm^2)

μ : Dipolmoment (unabhängig von Θ in diesem Fall)

Θ : relative Xenon-Bedeckung (auf Monoschicht normiert)

r : Xenon-Radius (2.24Å)

Dieses Modell sagt eine lineare Abnahme von E_{ad} mit Θ voraus, wie es auch experimentell von uns gefunden wurde. Darüberhinaus sagt obige Gleichung ΔE_{ad} zu o.9 kcal/Mol zwischen Θ = o.2 und Θ = 1 voraus, in exzellenter Übereinstimmung mit unseren Daten.

Man muß jedoch sagen, daß dieses Modell die an den Stufen beobachteten Effekte (ΔE^s_{ad}=2kcal/Mol) nicht genau vorhersagt. Das anfängliche Dipolmoment an den Stufen ist μ^{Xe}_{Stufe}=1.12D, das

auf den Terrassen ist $\mu^{Xe}_{Terrasse}$=o.49D, dies ergibt ein Verhältnis von $\frac{\mu_S}{\mu_T}$ = 2.28. Andererseits ist das Verhältnis zwischen Zahl der Xenon-Atome auf den Terrassen und an den Stufen (bei ausschließlicher Population der Stufen) ca. 6. Mit diesen Werten sagt Gl. 88 $\Delta E^S_{ad} \approx$ 1kcal/Mol voraus. Dies entspricht nur der Hälfte des tatsächlichen Wertes. Die verbleibende Differenz erklärt sich daraus, daß eine perfekte, regelmäßige Struktur der Stufen unmöglich ist, gemäß allgemeiner thermodynamischer Prinzipien, auf die erstmals Burton, Franck und Cabrera /87/ hinwiesen. Danach ergibt sich entlang den Stufen eine Verteilung von Plätzen unterschiedlicher Adsorptionsenergie.

4.3.4 Die Adsorptionsenergie in der 2. Schicht und in der Multischicht

Bei hohen Xenon Drucken konnte die Bildung der 2. adsorbierten Schicht beobachtet werden. Dies zeigt, daß bei unseren Bedingungen Xenon schichtweise auf dieser periodisch gestuften Oberfläche aufwächst, ähnlich wie bei Xe/Graphit /88/. Dort wurde die latente Kondensationswärme der 1. und 2. Schicht zu 5.5 kcal/Mol /89/ bzw. 3.9 kcal/Mol /9o/ bestimmt. Kürzlich erhielten Unguris et al. /91/ für Xe/Ag(111) Werte von 5.2 kcal/Mol bzw. 4.o kcal/Mol für die 1. und 2. Xe-Schicht. In unserem Fall beträgt die isostere Adsorptionsenergie für die 2. Schicht 5.8 kcal/Mol, was auf den ersten Blick überraschend hoch ist im Vergleich zu den eben zitierten Werten. Eine plau-

sible Erklärung dafür ist, daß die Xe-Atome in der 2. Schicht noch den Einfluß des Metalls darunter spüren. Die Xe-Atome in der 1. Schicht besitzen ein bemerkenswert hohes induziertes Dipolmoment (o.49D) und stellen eine Dipolschicht dar (positives Ende nach außen), die ihrerseits wiederum fähig ist, ein Dipolmoment in der nächsten (2.) Schicht zu induzieren. Dieses Dipolmoment ist jedoch wesentlich kleiner (o.11D) und als Konsequenz davon wird die Dipol-Dipol Abstoßung durch die attraktiven Dispersionskräfte, die immer zwischen benachbarten Xe-Atomen vorhanden sind überkompensiert. Als Ergebnis findet Xe-Inselbildung statt und die Bindungsenergie der 2. Schicht wird unabhängig von der Bedeckung. Darüberhinaus zeigen die Diskontinuität in der Adsorptionsenergie und das steile Anwachsen in der Bedeckung zusätzlich an, daß die Kondensation der 2. Schicht in der Tat ein Phasenübergang 1. Ordnung 2Dgas $\rightleftharpoons$ 2DFestkörper ist.

Interessanterweise ist schon die Bildung der 1. Xe-Schicht auf Cu(1oo) /82,83/, Ag(111) /91/ und Graphit /88,89,92/ ein Phasenübergang 1. Ordnung. Der Übergang ist kontinuierlich auf Ni(1oo) /73/, Cu(11o) /93/, Pd(1oo) /64/, der gestuften Cu (61o)-Fläche /82/ und der vorliegenden gestuften Pd(1oo)-Fläche.

Beim Vergleich unserer Ergebnisse, speziell mit denjenigen von Christmann und Demuth für das Xe/Ni(1oo)-System gibt es einige interessante Details: Die Adsorptionsenergie von der 2. Schicht Xe auf (s) Pd(1oo) entspricht derjenigen von der 1. Schicht Xe auf Ni(1oo)(jeweils 5.8 kcal/Mol). Während auf (s) Pd(1oo) zur

2. Schicht Xenon ein echter Phasenübergang 1. Ordnung vorliegt, hat man es beim Ni(1oo) mit einem kontinuierlichen Übergang zu tun. Um diesen auffallenden Unterschied bei gleicher Adsorptionsenergie zu erklären, muß man sich die Xe-Dipolmomente anschauen. Das Xe-Dipolmoment (1. Schicht) auf Ni(1oo) (μ_{Ni}^{Xe}= o.29D) ist höher als dasjenige in der 2. Schicht auf (s) Pd (1oo) (μ_{sec}^{Xe}=o.11D). Daher sind die repulsiven Xe-Wechselwirkungen in der 2. Schicht auf (s) Pd(1oo) sicherlich wesentlich kleiner als auf Ni(1oo). Dies bedeutet, daß eine hohe Wahrscheinlichkeit für den Phasenübergang 1. Ordnung auf (s) Pd(1oo) vorliegt. Auf Ni(1oo) hingegen wird er durch die relativ hohen repulsiven Xe-Wechselwirkungen unterdrückt.

Ganz allgemein werden mehrere Interpretationen für den nichtvertikalen Verlauf in Isothermen und Isobaren angeboten:

1) Inhomogenität der Oberfläche

Eine Verteilung von Plätzen mit verschiedenen Adsorptionsenergien wird breite Übergänge erzeugen. Dies könnte z.B. der Fall sein bei den Messungen auf Cu(11o) /93/.

2) Kontinuierliche Variation

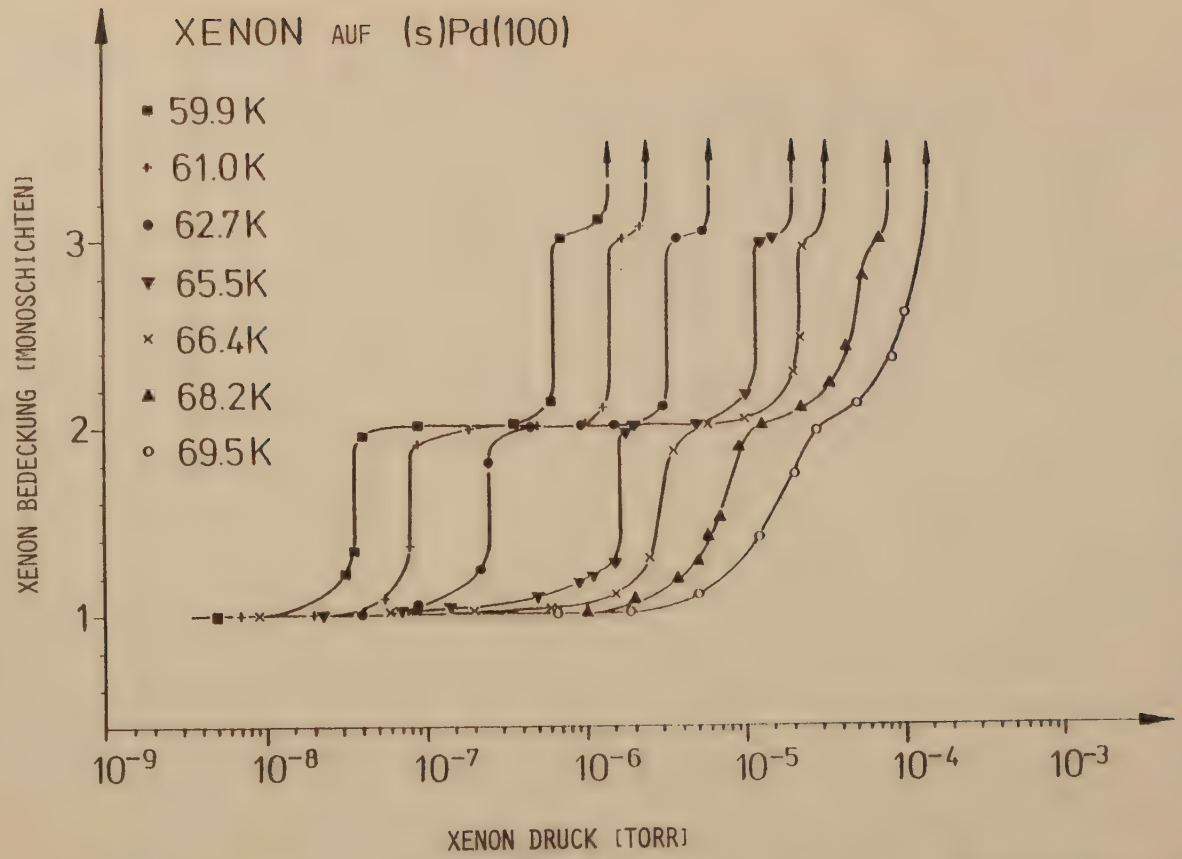
der Adsorptionsenergie, die zurückzuführen ist auf repulsive Wechselwirkungen zwischen den Ad-Teilchen, die stärker sind als die laterale van der Waals Anziehung. Dies ist offenbar der Fall bei Ni(1oo), Pd(1oo) und Pd(s) [8(1oo)x(11o)], wo auch die anfängliche Adsorptionsenergie höher ist.

Die Entropie der 2. Xenonschicht bei 6oK ist sehr klein (4 ± 2cal $Mol^{-1}K^{-1}$). Betrachtet man diese 2. Schicht Xenon als einen 2D Xe-Kristall, der auf der 1. Monoschicht mit E_{ad}^{sec} = 5.8 kcal/Mol adsorbiert ist, so können wir sie mit Werten für die 1. Schicht in anderen Systemen, die vergleichbare Adsorptionsenergien aufweisen, vergleichen. Für Xe/Cu(1oo) /83/ (E_{ad}=6.2 kcal/Mol) wurde die Entropie bei 77K zu 5 cal Mol^{-1} K^{-1} bestimmt. Dieser Wert wächst auf 9 cal $Mol^{-1}K^{-1}$ für Xe/ Graphit (E_{ad}=5.5 kcal/Mol) bei 9oK. Die Entropie eines reinen Kristalls mit niedriger Leerstellenkonzentration ist rein vibratorisch. In all diesen Fällen hat der 2D Festkörper eine niedrigere Entropie als der 3D Kristall. Dies läßt vermuten, daß die Schwingungsfrequenz im 2D Kristall höher als im festen 3D Xe-Kristall ist.

Das meiste von dem, was bisher für die 2. Schicht gesagt wurde, gilt auch für die Kondensation der Multischicht. Es wird noch darauf hingewiesen, daß bei $p_{Xe}>1x1o^{-4}$ Torr und T>7oK die Kondensation der 2. Schicht nicht länger von der Bildung der Multischicht unterschieden werden kann (siehe auch Figur 7o). Diese Tatsache kann über den "Roughening" Effekt erklärt werden.

4.3.5 Der "Roughening" Effekt

Die Temperatur, bei der sich im Phasendiagramm in Figur 7o die beiden Phasengrenzlinien vom Übergang 1. $\rightleftharpoons$ 2.Schicht und vom Übergang 2. $\rightleftharpoons$ Multischicht treffen, wird "roughening" Temperatur T_R (sinngemäß etwa: "Aufrauhungstemperatur") genannt. An diesem Punkt rauht die Adsorbatschicht /94,95,247/ auf. Unterhalb T_R erfolgt die Xenon Adsorption schichtweise - jede Schicht wird vollständig besetzt, bevor die nächst höhere Schicht populiert wird - mit scharfen Phasenübergängen 1. Ordnung für die 2. und 3. Xe Schicht. Oberhalb T_R erfolgt die Adsorption der einzelnen Schichten simultan. Die vertikalen Übergänge von Plateau zu Plateau bei Adsorptionsisothermen (Figur 94) "verschmieren" und werden kontinuierlich. Oberhalb der "roughening" Temperatur ist es unmöglich, die 2. Schicht Xenon selektiv zu adsorbieren, egal welchen Druck man wählt. Für Xe/Pd(s)[8(1oo)x(11o)] wurde die "roughening" Temperatur mit T_R=68.2 K ermittelt /8,9/.
Es liegt hier also kein offenkundiger Widerspruch zur BET Theorie vor, die bei relativ hohem Druck und hohen Temperaturen einen direkten Übergang von der Monoschicht zur Multischicht vorhersagt. Auf der anderen Seite postuliert die BET Theorie, daß die Adsorptionswärme in der 2. Schicht gleich der Kondensationswärme ist. Dies trifft in unserem Fall nicht zu.



Figur 94: Xe Adsorptionsisothermen, abgeleitet aus den integralen $5p_{1/2}$-UPS Intensitäten /9/. Die Pfeile korrespondieren mit der Kondensation von dicken Xe-Schichten. Bei $T<T_R=68.2K$ zeigen alle Isothermen eine Sequenz von vertikalen Stufen (Phasenübergang 1. Ordnung bei Vervollständigung der 2. und 3. Schicht). Bei $T>T_R$ haben die

4.3.6 Die Entropie der adsorbierten Schichten

Die Entropie der adsorbierten Phase kann für verschiedene Adsorptionsmodelle berechnet werden:

a) Vollständig delokalisierte Adsorption, d.h. die adsorbierten Atome verhalten sich wie ein zweidimensionales ideales Gas.

b) Vollständig delokalisierte Adsorption, wobei allerdings die Fläche, die von einem Xe-Atom eingenommen wird, zusätzlich in Betracht genommen wird.

c) Vollständig lokalisierte Adsorption.

Bei allen theoretischen Modellen wird die Existenz von lateralen repulsiven Wechselwirkungen vernachlässigt. Ein vollständig mobiles monoatomares Adsorbat wird nur einen Vibrationsfreiheitsgrad (senkrecht zur Oberfläche) und zwei Translationsfreiheitsgrade haben. Damit ist die differentielle molare Entropie einer mobilen Schicht:

$$S_{ad}^{mob} = S_{ad}^{transl} + S_{\perp}^{vib} \qquad \text{(Gl. 95.1)}$$

wobei die differentielle Translationsentropie eines verdünnten zweidimensionalen idealen Gases berechnet wird zu /68/:

$$S_{ad}^{transl} = R \cdot \ln \left[\frac{2\pi}{h^2} \frac{e^2 \, m \, KT}{} \cdot \frac{b}{\Theta} \right] - R \qquad \text{(Gl. 95.2)}$$

dabei ist b gleich dem Anteil der Oberfläche, der in einer gefüllten Monoschicht von einem adsorbierten Atom eingenommen wird ($1.57 \times 10^{-15} cm^2$) und Θ die relative Bedeckung. Gleichung 95.2 kann vereinfacht werden zu:

$$S_{ad}^{trans} = 63.8 + R \ln \left(\frac{MTb}{\Theta} \right) \text{ cal Mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{(Gl. 96.1)}$$

wobei M(m) Molgewicht (Masse pro Teilchen) von Xenon ist.

Die Gesamtentropie der Schwingung gegen die Oberfläche ist gewöhnlich klein bei der Chemisorption /68/, kann aber größer werden, wenn die Adsorptionsbindung schwach ist. Solange die Schwingungsenergie $h\nu_i$ unabhängig von der Bedeckung ist, kann die differentielle Vibrationsentropie ausgedrückt werden durch:

$$S^{Vib} = R \left[\frac{h\nu_i/KT}{\exp(h\nu_i/KT)-1} - \ln [1-\exp(-h\nu_i/KT)] \right] \quad \text{(Gl.96.2)}$$

Gegenwärtig gibt es nur sehr wenige experimentelle Daten für Schwingungen von Xenon auf Metall-Oberflächen. Inelastische Atomstreuungsmessungen von Xe/Cu(1oo) ergeben einen Wert von ca. 2.5 meV für die Vibrationsenergie senkrecht zur Oberfläche /99/. Beachtet man, daß für Xe auf Pd die Adsorptionsenergie beträchtlich höher ist als für Xe auf Cu(1oo), so kann die Vibrationsenergie zu $h\nu_i$=5 meV angenommen werden. Bei 1ooK ergibt sich damit S^{vib} zu 3 cal Mol^{-1} K^{-1}. Wenn dieser Wert zu S_{ad}^{trans} addiert wird, erhält man Kurve a in Figur 62.

Wenn man zusätzlich noch die tatsächliche Fläche b, die von einem Xe-Atom eingenommen wird, mit einschließt, so ändert sich Gl. 96.1 etwas ("Volmer Gas" Näherung):

$$S_{ad}^{trans} = 65.8 + R \ln \left(\frac{1-\Theta}{\Theta} MTb \right) - \left(\frac{R}{1-\Theta} \right) \qquad \text{(Gl. 97.1)}$$

Dies ergibt Kurve b in Figur 62, nachdem man den angenommenen Wert von S^{vib} noch addiert hat.
Im Modell der lokalisierten (immobilen) Adsorption schließlich gibt es keine Translationsentropie. Jedes Xenon-Atom hat nun drei Vibrationsfreiheitsgrade (einen senkrecht und zwei parallel zur Oberfläche) und zusätzlich noch die Konfigurationsentropie, die nur von der Zahl der geometrischen Konfigurationen für eine gegebene Bedeckung Θ , im Hinblick auf die Gesamtzahl von Adsorptionsplätzen, abhängt.

$$S_{ad}^{immob} = S_{ad}^{conf} + S_{\perp}^{vib} + S_{\parallel}^{vib} \qquad \text{(Gl. 97.2)}$$

Die differentielle Konfigurationsentropie wurde aus /68/ bestimmt:

$$S_{ad}^{conf} = -R \ln \left[\frac{\Theta}{1-\Theta} \right] \qquad \text{(Gl. 97.3)}$$

Wenn das adsorbierte Atom (d_{Xe}=4.49Å) größer ist als ein Adsorptionsplatz (d_{Pd}=2.75Å) so wird Adsorption auf benachbarten

Plätzen verhindert. Dies modifiziert obige Gleichung zu

$$S_{ad}^{conf} = - R \ln \left[\frac{\Theta}{\xi(1) - \xi(\Theta)\,\Theta} \right] \qquad \text{(Gl. 98)}$$

wobei die Besetzungszahl ξ die Zahl der blockierten Plätze pro adsorbiertem Atom ist. Die Werte von ξ als Funktion der Bedekkung sind für die Adsorption auf einem quadratischen Gitter berechnet worden /1oo/.

Eine vernünftige Größenordnung für den Beitrag der zwei Schwingungsmoden parallel zur Oberfläche zur differentiellen molaren Entropie ist $S_{\parallel}^{vib} \approx 2$ cal $Mol^{-1}K^{-1}$. Damit ist $S_{\perp}^{vib} + S_{\parallel}^{vib} = 5$ cal $Mol^{-1}K^{-1}$. Wenn dieser Wert zu S_{ad}^{conf} addiert wird, erhält man Kurve c in Figur 62.

Die experimentellen Daten für die Adsorption auf den Terrassen verlaufen nahe der Kurve, die delokalisierter Adsorption entspricht (Kurve b in Figur 62). Bei hohen Terrassenbedeckungen nimmt die theoretische Kurve schneller ab als die experimentellen Daten. Auf der anderen Seite sagt das lokalisierte Modell (Kurve c) immer viel niedrigere Werte für S_{ad} voraus, als die experimentell abgeleiteten Daten. Dies läßt vermuten, daß die Xenon Ad-Schicht bei Gleichgewichtstemperaturen im wesentlichen mobil ist, obwohl die Beweglichkeit nicht völlig unbeschränkt ist. Diese Folgerung steht in voller Übereinstimmung mit den LEED Beobachtungen (siehe Abschnitt 4.3.1). Der zu Tage tretende Unterschied zwischen Theorie und Experiment kann eine Konsequenz der repulsiven Wechselwirkungen zwischen

Wenn man zusätzlich noch die tatsächliche Fläche b, die von einem Xe-Atom eingenommen wird, mit einschließt, so ändert sich Gl. 96.1 etwas ("Volmer Gas" Näherung):

$$S_{ad}^{trans} = 65.8 + R \ln \left(\frac{1-\Theta}{\Theta} MTb \right) - \left(\frac{R}{1-\Theta} \right) \qquad \text{(Gl. 97.1)}$$

Dies ergibt Kurve b in Figur 62, nachdem man den angenommenen Wert von S^{vib} noch addiert hat.
Im Modell der lokalisierten (immobilen) Adsorption schließlich gibt es keine Translationsentropie. Jedes Xenon-Atom hat nun drei Vibrationsfreiheitsgrade (einen senkrecht und zwei parallel zur Oberfläche) und zusätzlich noch die Konfigurationsentropie, die nur von der Zahl der geometrischen Konfigurationen für eine gegebene Bedeckung Θ , im Hinblick auf die Gesamtzahl von Adsorptionsplätzen, abhängt.

$$S_{ad}^{immob} = S_{ad}^{conf} + S_{\perp}^{vib} + S_{\parallel}^{vib} \qquad \text{(Gl. 97.2)}$$

Die differentielle Konfigurationsentropie wurde aus /68/ bestimmt:

$$S_{ad}^{conf} = -R \ln \left[\frac{\Theta}{1-\Theta} \right] \qquad \text{(Gl. 97.3)}$$

Wenn das adsorbierte Atom (d_{Xe}=4.49Å) größer ist als ein Adsorptionsplatz (d_{Pd}=2.75Å) so wird Adsorption auf benachbarten

Plätzen verhindert. Dies modifiziert obige Gleichung zu

$$S_{ad}^{conf} = - R \ln \left[\frac{\Theta}{\xi(1) - \xi(\Theta)\,\Theta} \right] \qquad \text{(Gl. 98)}$$

wobei die Besetzungszahl ξ die Zahl der blockierten Plätze pro adsorbiertem Atom ist. Die Werte von ξ als Funktion der Bedekkung sind für die Adsorption auf einem quadratischen Gitter berechnet worden /1oo/.

Eine vernünftige Größenordnung für den Beitrag der zwei Schwingungsmoden parallel zur Oberfläche zur differentiellen molaren Entropie ist $S_{\parallel}^{vib} \approx 2$ cal $Mol^{-1}K^{-1}$. Damit ist $S_{\perp}^{vib} + S_{\parallel}^{vib} = 5$ cal $Mol^{-1}K^{-1}$. Wenn dieser Wert zu S_{ad}^{conf} addiert wird, erhält man Kurve c in Figur 62.

Die experimentellen Daten für die Adsorption auf den Terrassen verlaufen nahe der Kurve, die delokalisierter Adsorption entspricht (Kurve b in Figur 62). Bei hohen Terrassenbedeckungen nimmt die theoretische Kurve schneller ab als die experimentellen Daten. Auf der anderen Seite sagt das lokalisierte Modell (Kurve c) immer viel niedrigere Werte für S_{ad} voraus, als die experimentell abgeleiteten Daten. Dies läßt vermuten, daß die Xenon Ad-Schicht bei Gleichgewichtstemperaturen im wesentlichen mobil ist, obwohl die Beweglichkeit nicht völlig unbeschränkt ist. Diese Folgerung steht in voller Übereinstimmung mit den LEED Beobachtungen (siehe Abschnitt 4.3.1). Der zu Tage tretende Unterschied zwischen Theorie und Experiment kann eine Konsequenz der repulsiven Wechselwirkungen zwischen

den Xe-Atomen sein, die in den vereinfachenden theoretischen Ansätzen vernachlässigt werden. Eindeutig führt eine Abnahme von E_{ad} mit zunehmender Bedeckung zu einer Abnahme von $h\nu_i$. Dies führt zu einem Anstieg von $S_{\perp}^{vib}$ mit steigender Bedeckung aufgrund Gl. 96.2. Christmann und Demuth /73/ haben für Xe auf Ni(1oo) einen Anstieg in S_{ad} von Θ =o.4 an festgestellt, dies bringen sie in Verbindung mit der Bildung von Xe-Inseln. Dieses unterschiedliche Verhalten suggestiert seinerseits, daß die repulsiven Wechselwirkungen in der 1. Schicht, die auf Pd(s)[8(1oo)x(11o)] vorhanden sind, auf Ni(1oo) nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Entropie der Xe-Atome, die entlang der Stufen adsorbiert sind, ist kleiner als diejenige, die der Adsorption auf den Terrassen entspricht. Dies zeigt eindeutig, daß die Mobilität der Xenon Atome auf den Terrassen höher ist als entlang der Stufen. Abschließend wird noch darauf hingewiesen, daß der Wert für die Entropie des dreidimensionalen Xenon-Kristalls aus /1o1/ entnommen wurde und für eine Temperatur von 77K gilt.

4.3.7 Beziehung zwischen dem Frequenzfaktor ν und der Adsorptionsentropie S_{ad}

Aus unseren Gleichgewichtsmessungen kann der präexponentielle Faktor für die Desorption von den Terrassen zu $\nu_T = 3 \times 10^{15 \pm 0.8}$ sec^{-1} und für die Desorption von den Stufen zu $\nu_s = 4 \times 10^{16 \pm 0.8}$ sec^{-1} bestimmt werden. Wenn man diese Werte verwendet, um frühere TDS Daten zu analysieren /51/, so erhält man eine optimale Übereinstimmung mit den Adsorptionsenergien, die in dieser Arbeit mit Hilfe der Isobaren ermittelt wurden. Die Unschärfe in der obigen Bestimmung von ν resultiert aus einer geringfügigen Unsicherheit in der Temperaturbestimmung. Da die Isobaren mit AES gemessen wurden, läßt sich selbst bei niedrigen Strahlströmen (<3µA) lokales Aufheizen der Probe nicht vermeiden. Mit dem Thermoelement wird aber immer die gemittelte Temperatur gemessen. Diese kleine Unschärfe in der Temperatur geht zunächst in die Berechnung der Adsorptionsenergie ein und dann exponentiell in die Bestimmung des Frequenzfaktors. Ein Frequenzfaktor für die Desorption der 2. Schicht Xe kann hier nicht angegeben werden, weil von der 2. Schicht Xe keine TDS Daten existieren. Es gibt jedoch eine Möglichkeit, ihn aus Entropiedaten zu berechnen. Nach der Theorie des Übergangszustandes /97/ gilt:

$$k = \frac{KT}{h} \cdot K^{\neq} \qquad \text{(Gl. 1oo.1)}$$

$$k = \frac{KT}{h} \cdot e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \qquad \text{(Gl. 1oo.2)}$$

$$k = \frac{KT}{h} \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT} \qquad \text{(Gl. 1o1.1)}$$

Durch Vergleich mit der Arrhenius-Gleichung

$$k = \gamma \cdot e^{-E^{*}/RT} \qquad \text{(Gl. 1o1.2)}$$

sieht man, daß

$$\gamma = \frac{KT}{h} \cdot e^{\Delta S^{\neq}/R} \qquad \text{(Gl. 1o1.3)}$$

mit Hilfe von /98/:

$$\Delta S^{\neq} = S_g^o - S_{ad} \qquad \text{(Gl. 1o1.4)}$$

erhält man schließlich

$$\gamma = \frac{KT}{h} \cdot \exp\,(S_g^o - S_{ad} \,/\, R) \qquad \text{(Gl. 1o1.5)}$$

mit K: Boltzmann Konstante = $1.38 \times 1o^{-16}$ erg K^{-1}

h: Planck'sche Konstante = $6.62 \times 1o^{-27}$ erg sec

R: Gaskonstante = 1.98 cal $Mol^{-1}K^{-1}$

S_g^o: Gasphasenentropie von Xenon (berechnet mit Sackur-Tetrode-Gleichung) = 35 cal $Mol^{-1}K^{-1}$

T: 9oK für Stufen und Terrassen, 6o K für 2. Schicht

Durch Einsetzen des gemessenen Wertes von S_{ad} und T für Stufen,

Terrassen und 2. Schicht kann man die Gültigkeit der Eyring'schen Theorie überprüfen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1o2.

	gemessen	berechnet nach Eyring
Stufen	$4x1o^{+16\pm}$ o.8	$4.5x1o^{+16}$
Terrassen	$3x1o^{+15\pm}$o.8	$1.3x1o^{+15}$
2. Schicht	——	$2.8x1o^{+18}$

Tabelle 1o2: Vergleich der gemessenen und berechneten Frequenzfaktoren

Aus obiger Tabelle sieht man, daß die berechneten Werte für den Frequenzfaktor quantitative Übereinstimmung mit den gemessenen zeigen.

Der berechnete Wert für ν in der 2. Schicht Xenon ist wesentlich höher als in der 1.Schicht. Auch Ergebnisse von Opila und Gomer /96/ für Xe/W(11o) zeigen, daß der Frequenzfaktor in der 2. Schicht durchaus größer sein kann als in der 1. Schicht. Evident ist weiterhin - dies zeigen die Meßergebnisse - die reziproke Beziehung zwischen dem Frequenzfaktor ν und der differentiellen Adsorptionsentropie S_{ad}: Je kleiner S_{ad} ist, umso größer ist ν .

5. Der katalytische Effekt von gestuften Flächen:

5.1 Das System Sauerstoff- Pt(s)[2o(111)x(111)]

5.1.1 Vorbemerkung

Sauerstoff zeigt auf einer glatten Pt(111)-Fläche 3 verschiedene Existenzformen. Zunächst bei tiefen Temperaturen (<15oK) liegt der Sauerstoff molekular vor, eindeutig nachgewiesen u.a. über die Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) und das fehlende Isotopenaustauschverhalten dieser Spezies /1o6-1o8/. Heizt man molekularen Sauerstoff über 17oK so tritt neben Desorption partielle Dissoziation des Sauerstoffmoleküls ein. Dieser atomare Sauerstoff unterliegt Isotopenaustauschreaktionen und Wasserbildung, und er zeigt die typische (2x2) LEED Struktur. Kühlt man wieder ab und adsorbiert nun molekularen Sauerstoff auf eine mit atomarem Sauerstoff vorbelegte Pt-Fläche, so wird die molekulare Spezies stabilisiert, da sie an der Dissoziation durch die atomare Form gehindert wird /1o7/. Schließlich führt fortgesetztes Heizen oberhalb 7ooK in Sauerstoffatmosphäre zur Bildung des sogenannten "Sub-surface-oxide". Es entsteht aus chemisorbiertem Sauerstoff,der bei diesen Bedingungen in den Festkörper diffundiert /11o/.

Bei Durchsicht der oben erwähnten Literaturstellen fällt auf, daß die diversen Sauerstoffspezies nicht koexistent vorliegen (O_2 molekulare Adsorption auf O_{at} ausgenommen), sondern tempe-

raturabhängig nacheinander durchlaufen werden.
Neue Ergebnisse /1o9a,b/ auf gestuften Pt-Flächen weisen jedoch darauf hin, daß durchaus die Koexistenz von zwei (oder drei?) Sauerstofformen nebeneinander denkbar ist. Nachdem mit Xenon kürzlich zwei koexistente Sauerstoffspezies (chemisorbiert und inkorporiert) auf Pd(11o) sicher nachgewiesen werden konnten /6,13/, wird die Xe-Sonde auch beim System O_2/(s)Pt(111) eingesetzt, um näheren Aufschluß über den Sauerstoff zu erhalten.

5.1.2 Experimentelle Ergebnisse

5.1.2.1 Geometrische Charakterisierung der Oberfläche und "Titration" der Stufen mit Xenon

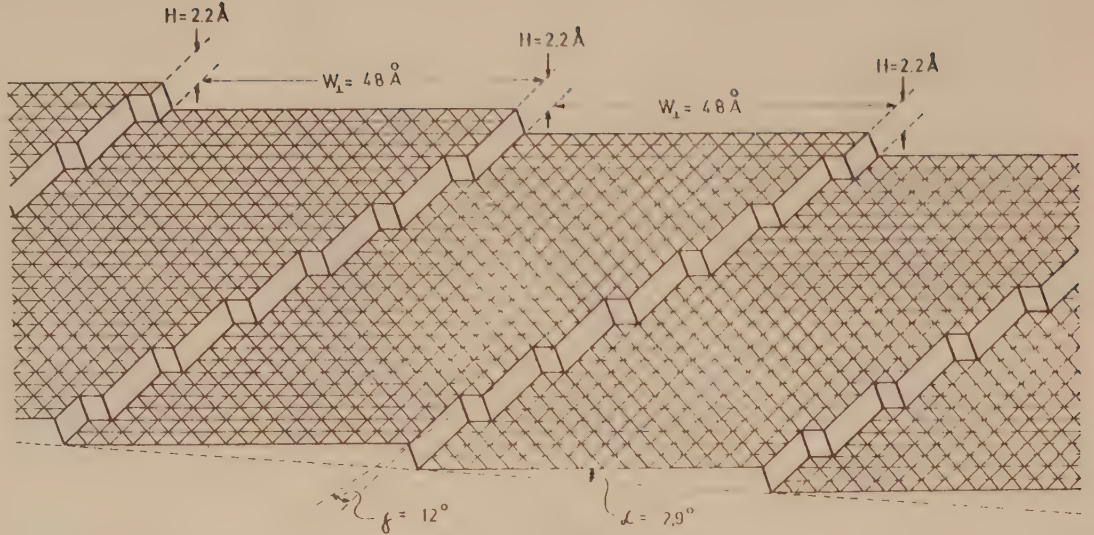
Die Grundlage dieser Charakterisierung war zunächst das LEED Bild der reinen, mit keinerlei Adsorbat belegten Fläche. Die Auswertung dieses LEED Bildes erfolgte wieder gemäß dem Verfahren von Henzler /28-32/ und ergab die folgenden Daten: Terrassenbreite = 48Å, Stufenhöhe = 2.2Å und Neigungswinkel der Vicinalfläche α = 2.9°. Eine genaue Übersicht aller charakteristischen Merkmale dieser Fläche bietet Tabelle 1o5. Figur 1o7 zeigt das ideale TLK-Strukturmodell der gestuften Pt(111) Fläche.
Bevor über die Xenon-Adsorption auf dieser gestuften Pt(111) Fläche berichtet wird, werden zunächst die wichtigsten UPS- und $\Delta\varphi$-Ergebnisse von Xenon auf der glatten, ungestuften

Fläche	Pt(s)[2o(111)x(111)]	Pd(s)[8(1oo)x(11o)]
Vicinalwinkel	2.9°	7.o°
Stufenhöhe[Å]	2.2	1.86
Kink-Kink Abstand [Å]	5.54	3.89
Terrassenweite [Å]	48	16
φ_c [eV]	6.22	5.55
Stufenatome/cm^2	$7.54 \times 1o^{13}$	$8.17 \times 1o^{13}$
Stufendichte/cm	$2.o9 \times 1o^{6}$	$6.37 \times 1o^{6}$
Dipolmoment pro Metall-Stufenatom [D]	o.63	o.32
Partialladung pro Metall-Stufenatom [e_o]	o.o55	o.o36
Xenon-Reihen/ Terrasse	12	4
E^o_{ad} Xe(Stufe)	9.1	1o.2
E^o_{ad} Xe(Terrasse)	5.5 /2o/	8.2

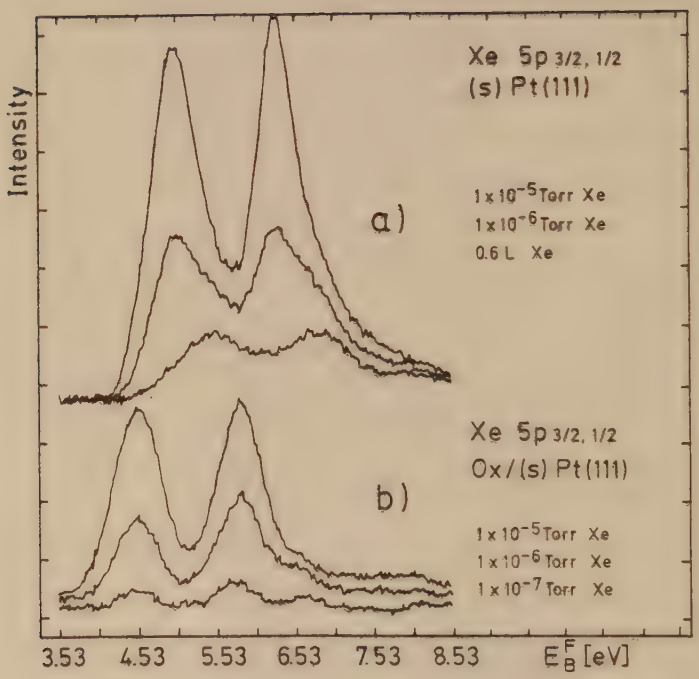
Tabelle 1o5: Charakteristische Kenndaten der beiden gestuften Pt- und Pd-Flächen

Pt(111) Fläche zusammengefaßt /2oa/: Die UPS Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie beträgt bei verschwindender Bedeckung 5.95 eV, die Halbwertsbreite (FWHM) dieses Peaks ist o.4 eV. Mit zunehmender Bedeckung beobachtet man eine Peakverschiebung zu höheren Bindungsenergien um o.25 eV. Die Adsorptionsenergie, ermittelt über UPS Adsorptionsisobaren, beträgt ~5.5 kcal/Mol. Die absolute Austrittsarbeit der reinen Pt(111)-Oberfläche wurde aus der Breite von He I-Spektren zu φ_c=6.4o eV erhalten. Xenon induziert auf dieser Fläche bei Erreichen von 1 Monolage eine Austrittsarbeitserniedrigung von 5oo meV.

Jetzt zu den Xe UPS- und $\Delta\varphi$ -Ergebnissen der hier vorliegenden gestuften Pt(111) Fläche: Figur 1o8a zeigt Xe 5p-UPS Spektren. Bei kleinen Bedeckungen sieht man einen $5p_{1/2}$-Peak (FWHM=o.55eV) bei relativ hoher Bindungsenergie (6.88eV). Dieses Xe-Signal ist auf die Emission von Xe, adsorbiert an Stufenplätzen -Xe(s)-, zurückzuführen /17,2oa,51/. Bei höheren Bedeckungen erscheint links bei niedrigerer Bindungsenergie (5.9oeV) ein zweiter Xe $5p_{1/2}$-Peak (FWHM=o.55eV), der mit wachsender Bedeckung stark zunimmt und bei Sättigung der Pt-Fläche mit 1 Monolage Xenon schließlich dominiert (siehe Figur 1o8a: $1x1o^{-5}$ Torr Xe). Dieser zweite Xe Peak ist auf Xenon, adsorbiert auf Terassenplätzen -Xe(T) - /17,2oa,51/ eindeutig zurückzuführen. Die Bindungsenergie des Xe $5p_{1/2}$-Signals auf der glatten Fläche entspricht vollkommen derjenigen auf der Terrasse der gestuften Fläche. Die Separation zwischen Xe(s) und Xe(T) ist relativ hoch, sie beträgt knapp 1eV. Mit Hilfe der Entfaltung der Xe 5p-Spektren für verschiedene Bedeckungen,



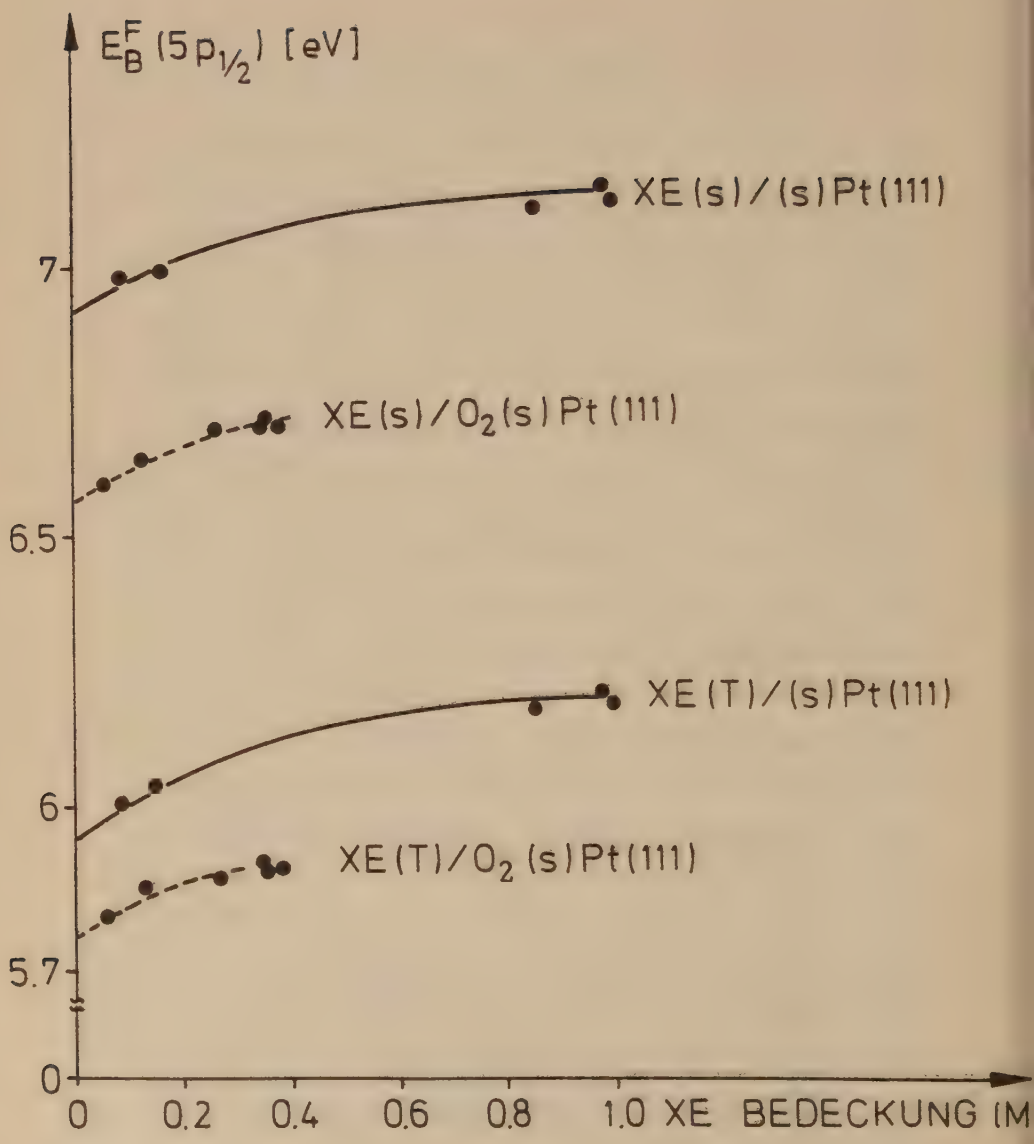
Figur 1o7: Ideales Strukturmodell der gestuften und gek nkten Pt(111)-Oberfläche



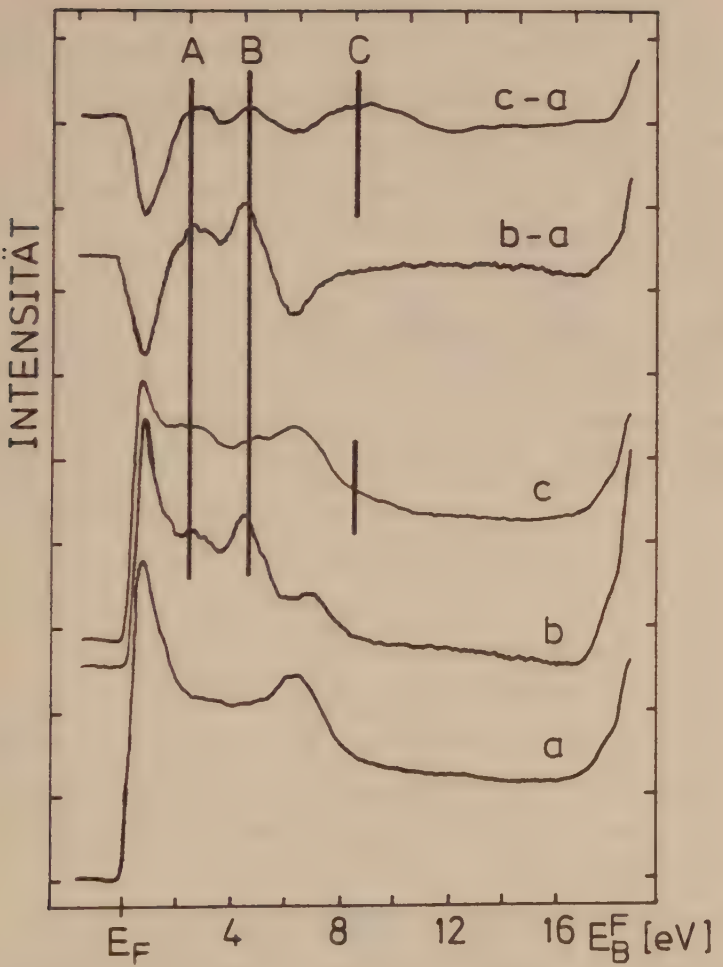
Figur 1o8: Xe UPS(HeI) Photoemissionsspektren einer sauberen (a) und einer Sauerstoff vorbelegten gestuften Pt(111)-Fläche(b). Sowohl die Xenon - als auch die Sauerstoff-Adsorption wurden bei 1ooK durchgeführt.

auf der Basis von Lorentzfunktionen vorgegebener Breite (o.55eV) und Position (gemessene Bindungsenergie) wird nun eine "Titration" der Xe Stufenplätze vorgenommen. Das Verhältnis des Xe(s) $5p_{1/2}$-Peaks zum Xe(T) $5p_{1/2}$-Peak spiegelt direkt das Verhältnis von Xe-Atomen, adsorbiert an Stufenplätzen, zu Xe-Atomen,adsorbiert auf Terrassenplätzen, wieder. Man erhält ein Verhältnis von 1:11 bei Sättigung der Fläche mit 1 Monolage Xenon. Dieses Ergebnis steht in exzellenter Übereinstimmung mit den LEED Daten bezüglich der Terrassenbreite. Xenon bildet eine hexagonale Anordnung auf Pt(111). Der Abstand von Xenon Reihe zu Xenon Reihe in solch einer hexagonalen Konfiguration beträgt 3.89Å (siehe Kapitel 4.2.1). Damit passen auf eine Terrassenbreite von 48Å 12 Reihen Xenon, wovon 1 Reihe direkt an den Stufen sitzt.

Die Verschiebung zu höherer Bindungsenergie des Xe(s)- und des Xe(T)-Signals mit wachsender Xe-Bedeckung ist in Figur 11o eingetragen. Die Verschiebung für den Xe(T)-Zustand entspricht vollkommen derjenigen für Xe auf der glatten Pt(111)-Fläche /2oa/, die ausschließlich den Xe(T)-Zustand enthält. Die Ursache der Verschiebung der Xe-Signale mit zunehmender Bedekkung ist die attraktive Wechselwirkung eines adsorbierten Xenon-Atoms mit den Bilddipolen seiner Nachbaratome /15,17,2oa, 16oa/, die zu einer Erhöhung der Bindungsenergie führt (siehe auch Kapitel 3). Xe TDS Messungen ergeben eine anfängliche Desorptionstemperatur von 132K (Xenon an den Stufen). Mit Hilfe der Redhead Gleichung:



Figur 11o: Xe $5p_{1/2}$-Verschiebung als Funktion der Xe-Belegung der (s) Pt(111)-Fläche (mit- und ohne O_2-Vorbelegung)



Figur 113: UPS Spektren aufgenommen mit He II Strahlung (4o.8eV)

a) saubere (s) Pt(111) Fläche;

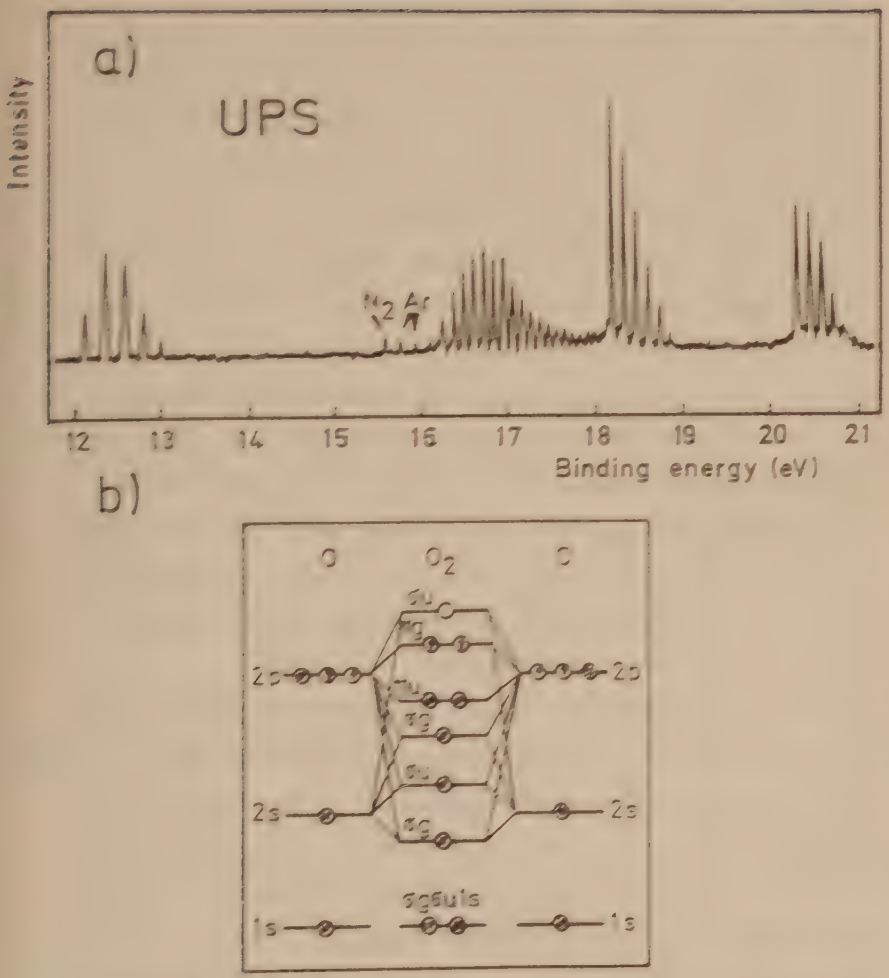
b) atomarer Sauerstoff auf dieser Fläche, gebildet durch Adsorption von 1oL O_2 bei 1ooK und anschließendes Erhitzen auf 4ooK;

c) gesättigte Lage von molekularem Sauerstoff, gebildet durch Adsorption von 1oL O_2 bei 1ooK.

Ebenfalls gezeigt werden die Diff.Spektren beider Sauerstoffspezies zur reinen Fläche.

stoff (Peak C) ist ~ 8.2 eV unterhalb E_F lokalisiert, und hat eine beträchtliche Halbwertsbreite von ca. 4 eV. Diese breite molekulare UPS Struktur wird der Emission aus O(2p)/Pt(5d) abgeleiteten Niveaus zugeschrieben. Es handelt sich um einen trigonalen $Pt(O_2)$ Komplex, bei dem Ladungstransfer vom Metall zum antibindenden Sauerstoff π_g2p Orbital (siehe Figur 115) stattfindet /1o6,1o8/. Durch diesen Ladungsübertritt wird die O-O-Bindungsordnung von 2 auf 1 erniedrigt, als Folge der extra Population der O_2 (π_g 2p) Orbitale. Diese Interpretation wird hauptsächlich durch EELS Daten gestützt, da die O-O Streckschwingung einen relativ niedrigen Wert von $\tilde{\nu}$ =87o cm^{-1} besitzt /1o6,1o8,1o9,112/. Von Gland /1o6,1o8/ wurde vorgeschlagen, den O_2 in diesem trigonalen $Pt(O_2)$ Komplex als "peroxo"-ähnlich einzustufen (Molekülachse parallel zur OF). Dieses charge transfer Modell vom Metall zum molekularen Sauerstoff wird weiterhin unterstützt durch die von uns gemessene Austrittsarbeitserhöhung von o.27 eV, da der molekulare "peroxo"-Sauerstoff formal negativer wird. Atomarer Sauerstoff erzeugt auf unserer gestuften Pt(111)-Fläche eine maximale Austrittsarbeitserhöhung von o.45 eV /114/.

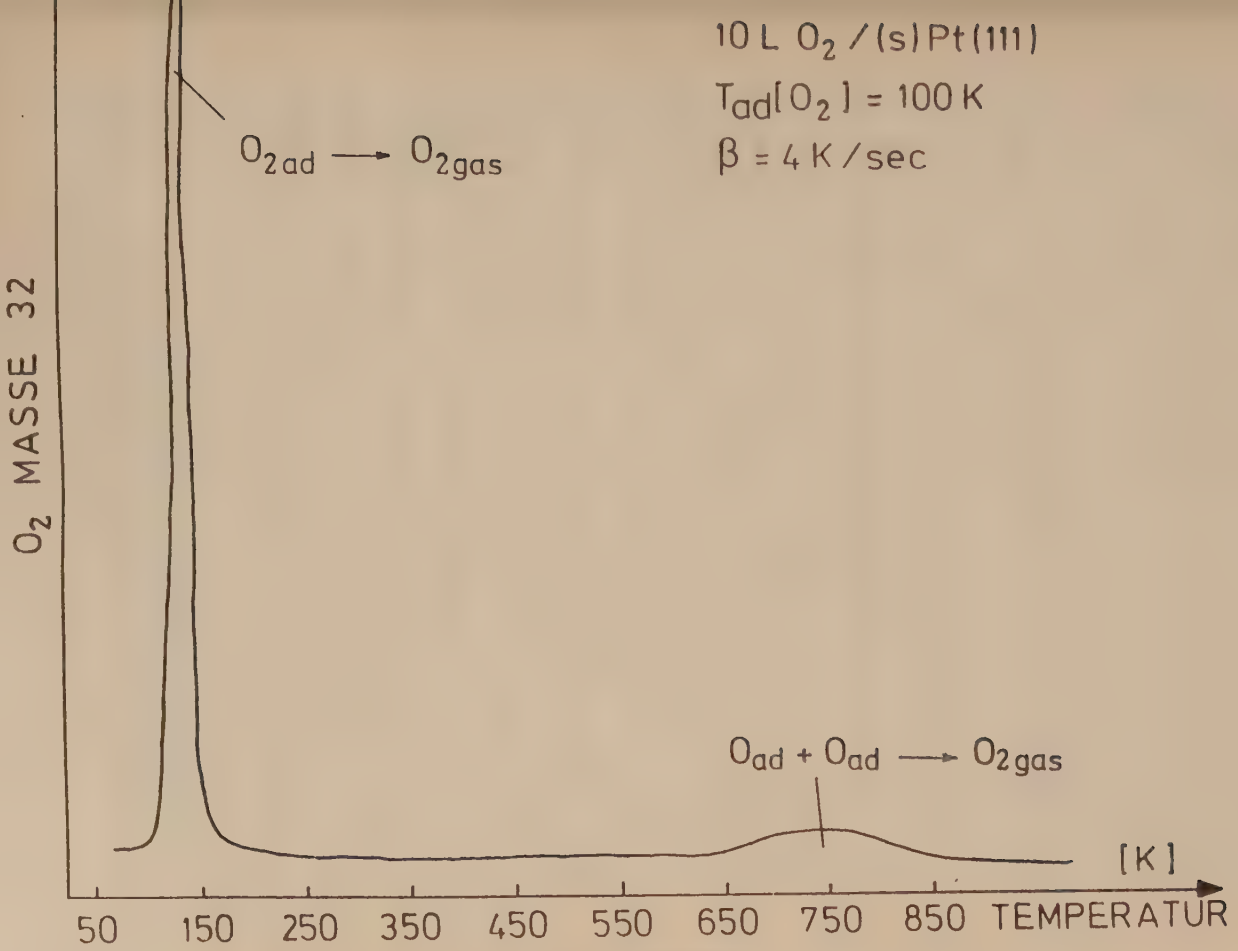
Im UPS Spektrum für molekularen Sauerstoff ist Peak B als leichte Schulter zu erkennen, eindeutig im Differenzspektrum, jedoch mit stark verminderter Intensität (verglichen mit Spektrum b für reinen atomaren Sauerstoff). Dies ist ein erster Hinweis dafür, daß bei 1ooK auf der gestuften Pt(111)-Fläche neben dem molekularen Sauerstoff noch eine andere Sauerstoff-Spezies vorliegt.



Figur 11b: a) Vibrationsaufgelöstes Gasphasenspektrum von Sauerstoff /19d/;

b) Atom- und Molekülorbital-Schema von Sauerstoff.

Diese Vermutung wird unterstützt, wenn man 1oL O_2 bei 1ooK adsorbiert und anschließend die Fläche mit einer Heizrate von 4K/sec erwärmt. Im TDS Spektrum (Figur 117) erscheinen 2 Desorptionssignale für Sauerstoff. Das Signal bei 14oK (FWHM 1oK) ist auf die Desorption von molekularem Sauerstoff zurückzuführen, die Desorption bei 74oK (FWHM ~ 1ooK) kommt durch die Rekombination von 2 Sauerstoffatomen zustande. Diese TDS Spektren und deren Interpretation befinden sich in voller Übereinstimmung mit früheren Arbeiten von Norton /115/, Gland /1o6,1o7/ und Mc Clellan /1o9/. Die Tatsache, daß im TDS 2 Desorptionszustände für Sauerstoff auftreten, ist noch kein Beweis für die Vermutung, daß auch bei 1ooK 2 Sauerstoff-Spezies von Anfang an vorliegen. Der Nachteil von TDS besteht darin, daß die Probe erhitzt wird, und dadurch thermisch induzierte Dissoziation der Sauerstoffmoleküle eintreten kann, die den 2. Desorptionsspeak bei 74oK verursacht.
Gewünscht wird daher eine Untersuchungsmethode, die die Probe thermisch nicht belastet und trotzdem in der Lage ist, zwischen unterschiedlichen Sauerstoff-Spezies bei tiefen Temperaturen zu unterscheiden. Bevor im nächsten Kapitel mit PAX diese Frage geklärt wird, seien der Vollständigkeit halber noch die thermodynamischen Sauerstoffdaten angegeben.
Die Adsorptionsenergie für die molekulare Spezies wurde zu 8 kcal/Mol bestimmt /1o6/. Eine Aktivierungsenergie für die Dissoziation in Höhe von 7 kcal/Mol ist notwendig, um auf der glatten Pt(111)-Fläche die molekulare in die atomare Spezies umzuwandeln, die mit ca. 5o kcal/Mol stark gebunden ist /1o6/.



Figur 117: TDS Spektren einer mit Sauerstoff belegten (s) Pt(111)-Fläche

Diese relativ hohe Atomisierungsbarriere stabilisiert den molekularen Sauerstoff auf Pt(111). Das Maximum der Aktivierungsbarriere bei ~ 1kcal Mol unterhalb der Energie Nullinie (siehe Figur 123) wird durch Molekularstrahlstudien [116a,b] bestätigt.

5.1.2.3 Koadsorption von Xenon mit Sauerstoff

Figur 108b zeigt Xe 5p-UPS Spektren, bei denen vor Xenon Adsorption die (s)Pt(111)-Fläche bei 100K mit Sauerstoff gesättigt wurde. Xenon adsorbiert auf der Sauerstoffschicht [6, 13]. Die beiden Xenon Zustände, Xe(s) und Xe(T) sind nach wie vor zu sehen, wie man dem Spektrum bei $1x10^{-7}$ Torr Xenon entnehmen kann. Die Peakbreite beider Zustände bleibt unverändert 0.55 eV. Die Xe-Intensität ist absolut geringer als bei der Xe-Adsorption auf der reinen (s)Pt(111)-Fläche (Figur 108a). Weiterhin sind beide Xe-Zustände zu niedrigerer Bindungsenergie hin verschoben, und zwar um verschieden große Beträge. Präadsorbierter Sauerstoff verschiebt das Xe(T)-Signal um 0.18 eV zu kleinerer Bindungsenergie, das Xe(s)-Signal wird jedoch um 0.36 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Damit wird natürlich auch die Separation zwischen Xe(T)- und Xe(s)-Zustand geringer. Sie beträgt bei Vorbelegung mit Sauerstoff nur noch 0.8 eV, gegenüber 0.98 eV auf der reinen Fläche.

Sorgfältige Entfaltung dieser Spektren zeigt, daß auch nach Sauerstoff-Vorbelegung eine Verschiebung des Xe $5p_{1/2}$-Signals

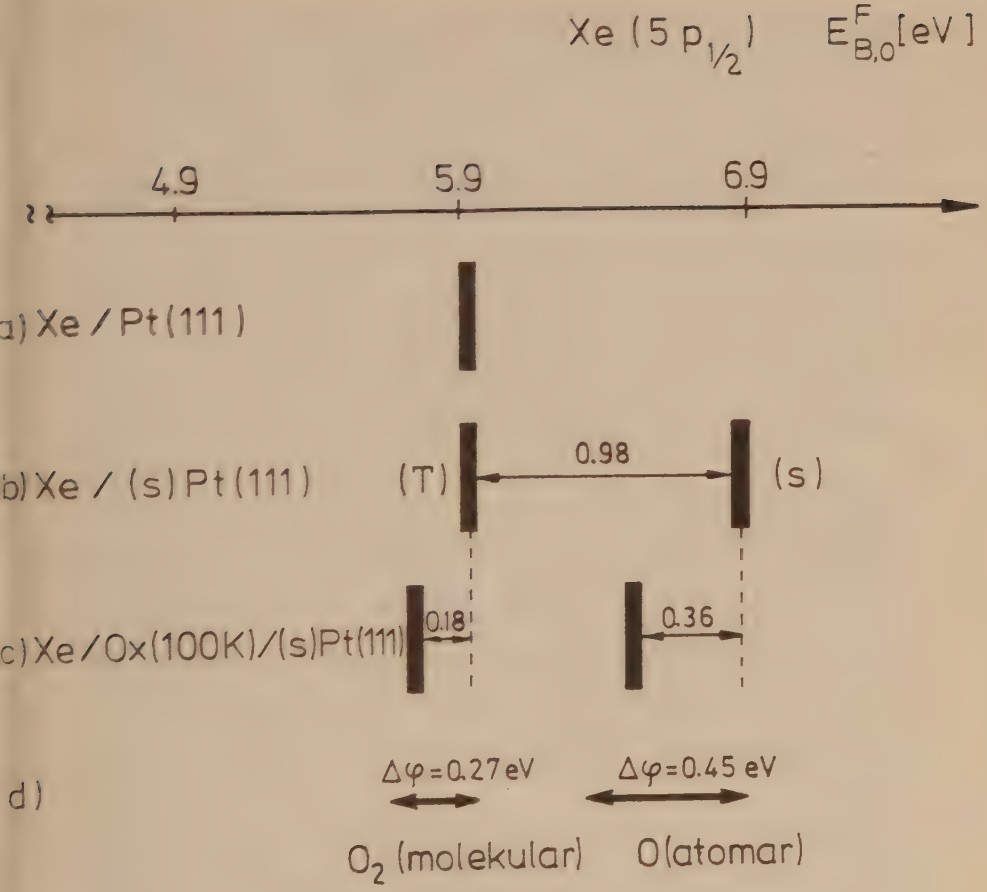
mit zunehmender Xe-Bedeckung zu höherer Bindungsenergie eintritt. Diese Verschiebung ist im Vergleich zur reinen Fläche in Figur 11o eingetragen. Die Xe $5p_{1/2}$-Intensität wird durch O_2 Vorbelegung erheblich vermindert. Bei gleichem Xe-Angebot ($1x1o^{-5}$ Torr) erreicht man nach O_2 Vorbelegung nur noch 4o% der ursprünglichen $5p_{1/2}$-Intensität. Dies deutet auf eine erniedrigte Adsorptionsenergie von Xenon auf Sauerstoff gegenüber Xenon auf Platin hin.

5.1.3 Diskussion der beiden Sauerstoff-Spezies

Die Erniedrigung der Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergien nach O_2 Vorbelegung ist mit der O_2-induzierten Austrittsarbeitserhöhung kompatibel. Die Tatsache, daß der Xe(s)- und der Xe(T)-Zustand verschieden stark zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben sind, läßt bereits die Existenz von 2 verschiedenen Sauerstoff-Spezies vermuten. Die unveränderte Xe $5p_{1/2}$-Peakbreite ohne und mit Sauerstoff-Vorbelegung schließt eine Verteilung der beiden Spezies über die Stufen- und Terrassenplätze (gemischt) aus. Vielmehr deutet dies darauf hin, daß die eine Sauerstoff-Spezies ausschließlich auf die Stufenplätze [Ox(s)] begrenzt ist, während die andere nur auf den Terrassen [Ox(T)] existiert. Der Unterschied in der Xe $5p_{1/2}$-Verschiebung zeigt, daß Ox(s) eine größere lokale Austrittsarbeitszunahme induziert als die Ox(T) Spezies. Dies bedeutet wiederum, daß der Ladungstransfer vom Metall zum Ox(s)-Zustand größer ist als zum Ox(T)-Zustand.

Bei Ox(T) handelt es sich um "normalen" molekularen Sauerstoff, wie er erstmals von Gland et al. mit EELS, TDS und UPS auf der glatten Pt(111)-Fläche bei 1ooK nachgewiesen wurde /1o6, 1o8/. Dieser molekulare Sauerstoff erzeugt auf unserer gestuften Pt(111)-Fläche eine Austrittsarbeitserhöhung von o.27 eV, die makroskopisch aus der Breite der He I UPS Spektren ermittelt wurde. Die $5p_{1/2}$-Bindungsenergie von Xenon, welches auf diesem molekularen Sauerstoff adsorbiert ist, ist um o.18 eV niedriger (siehe Figur 121). Diese Verschiebung in der Xe-Bindungsenergie spiegelt die mikroskopische, also die lokale Austrittsarbeitsänderung wieder. Das heißt, molekularer Sauerstoff erhöht die Austrittsarbeit von Pt(111) um o.18 eV. Die makroskopisch ermittelte Zunahme von $\Delta\Phi_c$ (o.27eV) ist größer, weil sie aufgrund der Meßmethode auch noch den Ox(S) Zustand mit einschließt, der mikroskopisch eine größere Austrittsarbeitserhöhung bewirkt.

Aufgrund des höheren Ladungsübertritts zum Ox(S)-Zustand, ist man natürlich geneigt, Ox(S) atomarem Sauerstoff zuzuordnen; jedoch kann die Existenz einer zweiten, noch mehr in der O-O-Bindungsordnung geschwächten, diatomaren Sauerstoff-Spezies an Stufenplätzen nicht ausgeschlossen werden. In der Tat wird von Avery /112/ eine 2. molekulare Sauerstoff-Spezies auf einer glatten Pt(111)-Fläche bei 14oK angenommen, um einen EELS Peak bei 69o cm^{-1} (neben dem normalen Signal bei 87o cm^{-1}) zu erklären. Bei dieser 2. molekularen Spezies handelt es sich um ein O_2 Molekül, das mit 2 Oberflächen-Pt-Atomen verbunden ist (Pt-O-O-Pt).



Figur 121: Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergien (bezogen auf E_F) bei verschwindender Bedeckung von Xenon auf der a) glatten Pt(111)-Fläche b) gestuften Pt(111)-Fläche c) mit Sauerstoff vorbelegten, gestuften Pt(111)-Fläche. Beachte die unterschiedliche Verschiebung von Xe(S)- und Xe(T)-Zustand bei Sauerstoff-Vorbelegung!
d) zeigt die makroskopisch ermittelten Austrittsarbeitserhöhungen der beiden Sauerstoff-Spezies auf dieser gestuften Pt(111)-Fläche.

Unsere Charakterisierung der beiden Sauerstoff-Spezies basiert zum großen Teil auf der Korrelation mit der jeweiligen Ox-induzierten Austrittsarbeitserhöhung. Bei 4ooK ermittelt man eine makroskopische Austrittsarbeitserhöhung /112/ von o.45 eV, die ausschließlich auf atomaren Sauerstoff auf unserer Fläche, also an Stufen und auf Terrassen, zurückzuführen ist. Die lokale Austrittarbeitserhöhung ergibt sich wieder aus der Verschiebung des $5p_{1/2}$-Xe(s)-Zustandes. Sie ist mit o.36 eV etwas kleiner als die makroskopisch ermittelte Änderung. Somit könnte man vermuten, daß OX(s) in der Tat atomarer Sauerstoff ist.

Neueste Ergebnisse von Mc Clellan /1o9a,b/ zeigen, daß nach Sauerstoff Adsorption auf einer ebenfalls gestuften Pt(111)-Fläche bei 1ooK Dissoziation des Sauerstoffs an den Stufen auftritt. Dies wird nachgewiesen anhand des EELS Peak bei 56o cm^{-1}, der auf atomaren Sauerstoff an den Stufen zurückzuführen ist (atomarer Sauerstoff auf den Terrassen ergibt EELS Peak bei 49o cm^{-1}).

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Auf der reinen (s) Pt(111)-Fläche zeigen die PAX Ergebnisse eindeutig, daß die Stufen die Austrittsarbeit lokal um knapp ein 1eV erniedrigen (vgl. Xe(S) und Xe(T) Position auf reiner Fläche). Makroskoppisch ermittelt man nur eine Erniedrigung von o.18 eV (vgl. φ_c Pt(111) und φ_c (s)Pt(111), Seite 111). Diese starke lokale Erniedrigung des Oberflächenpotentials bewirkt eine starke Verminderung der Barriere für Ladungsübertritt entlang der Stufen. Damit wird die Aktivierungsenergie für die Sauer-

durch die Kombination der Ergebnisse unserer Meßmethode (PAX) mit neuesten Tieftemperatur EELS Messungen /1o9a,b/.

5.2 Das System Acetylen-Benzol-Pd(s)[8(1oo)x(11o)]

5.2.1 Vorbemerkung

Die Cyclotrimerisierung von Acetylen zu Benzol auf einer Pd (111)-Fläche bei tiefen Temperaturen wurde in jüngster Vergangenheit unabhängig voneinander durch Sesselmann et al. /118/ und Muetterties /119/ nachgewiesen. Die Trimerisierung von Acetylen auf obiger Fläche ist bisher das einzige Beispiel für Benzolbildung unter kontrollierten UHV Bedingungen, nachdem früher schon erste Hinweise für diese Reaktion auf Ni(111) bei Raumtemperatur aus EELS Messungen gefunden wurden /12o/. Die Ergebnisse an der Pd(111)-Oberfläche zeigen, daß aus C_2H_2 bei 14oK C_6H_6 im adsorbierten Zustand gebildet wird [nachgewiesen mit Hilfe von UPS und MDS ("metastable deexcitation spectroscopy")] und bei etwa 21oK in die Gasphase desorbiert. In der Arbeit von Sesselmann et al. /118/ wird abschließend die Vermutung ausgesprochen, daß die Cyclotrimerisierung von Acetylen ein Beispiel für eine "strukturempfindliche" katalytische Reaktion darstellt, d.h. die Bildung von Benzol aus Acetylen im adsorbierten Zustand sollte nur aufgrund der hexagonalen Symmetrie kubischer (111)-Oberflächen möglich sein.

Um diese Vermutung zu stützen oder zu widerlegen, werden auf der bereits aus Kapitel 4 bekannten, gestuften Pd(1oo)-Ober-

fläche Acetylen- und Benzolmessungen durchgeführt, und zwar unter exakt denselben Bedingungen (Druck, Temperatur, Dosis) wie auf der Pd(111)-Fläche.

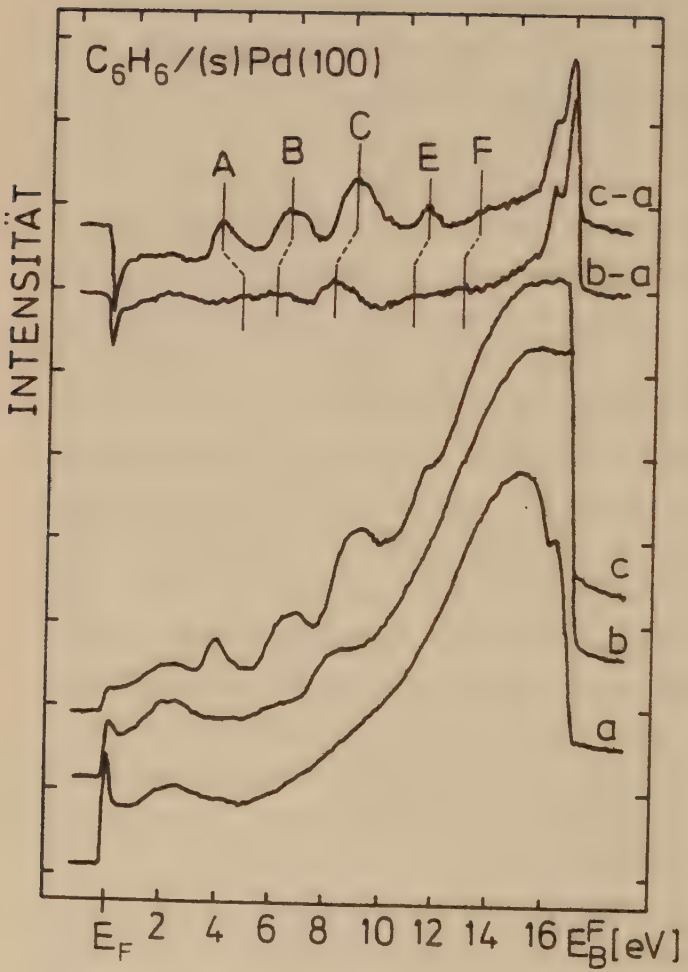
Neben der Cyclotrimerisierungsreaktion ist die Acetylenadsorption, speziell auf einer gestuften Metalloberfläche, auch noch aus einem anderen Grunde interessant: Ibach et al. fanden einen auffallenden Struktur-Einfluß auf die Selektivität bei der Acetylendissoziation auf Ni(111)-Flächen. Auf der glatten Ni(111)-Fläche wird (nach C_2H_2 Adsorption) die C-C-Bindung bei 4ooK selektiv aufgebrochen /121/, während auf einer gestuften Ni(111)-Oberfläche schon bei 15oK entlang den Stufen bevorzugt C-H-Bindungsspaltung eintritt und somit eine C_2 Spezies zurückbleibt /122/.

In den folgenden Abschnitten werden also zunächst die Ergebnisse der Kohlenwasserstoffadsorption unter dem Gesichtspunkt der möglichen Trimerisierung und/oder Dissoziation von Acetylen dargestellt. Anschließend erfolgen die Koadsorptionsexperimente von Xenon mit den beiden Kohlenwasserstoffen C_2H_2 und C_6H_6. Mit Hilfe der Xe-Sonde erhält man Aufschluß, insbesondere über die Art und Anzahl der verschiedenen C_2H_2-Adsorptionszustände im Temperaturbereich zwischen 6oK-6ooK.

5.2.2 Experimentelle Ergebnisse

5.2.2.1 Benzol Adsorption

Die Charakterisierung des verwendeten Substrates erfolgte bereits in Kapitel 4.2.1 (siehe Modell S. 49 und Tabelle 1o5). Zunächst wird auf dem gestuften Metall die Adsorption von Benzol hauptsächlich mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie verfolgt. Figur 128 zeigt UPS-Spektren von Benzol, adsorbiert bei 6oK auf (s)Pd[8(1oo)x(11o)]. Das Differenzspektrum bei 15L C_6H_6 wird quasi als "Fingerabdruck" für Benzol verwendet, um es später mit den C_2H_2 UPS-Spektren (für den Fall einer möglichen Benzolbildung) zu vergleichen. Die Zuordnung der entsprechenden Benzol-Orbitale, ihre Energien bezogen auf das Fermi-Niveau, die Energieabstände und der Vergleich mit der Gasphase sind in Tabelle 129 aufgeführt. Winkelaufgelöste Messungen für C_6H_6 auf Pd(1oo) werden dahingehend interpretiert, daß bei der Adsorption der C_6H_6-Ring parallel zur Oberfläche angeordnet ist /123-125/. Darauf deuten auch unsere Spektren hin. Die Zahl der Peaks, ihre Energieabstände und relativen Intensitäten für 5L Benzol, adsorbiert bei 6oK, weisen auf chemisorbiertes, parallel zur Oberfläche liegendes Benzol /126/. Erhöht man die Dosis bei tiefen Temperaturen (15L) so kommt es zu einer drastischen Erhöhung der Intensitäten und Peak-Verschiebungen.
Die Energieabstände und Intensitäten des 15L Spektrums sind charakteristisch für kondensiertes Benzol /126/.



Figur 128: UPS He I Spektren der a) sauberen (s)Pd(1oo)-Fläche b) 5L C_6H_6 bei 6oK adsorbiert c) 15L C_6H_6 ($\hat{=}$ kondensiertem C_6H_6) bei 6oK adsorbiert.
b-a) und c-a) Differenzspektren zur sauberen Fläche.

Signal	Benzol-Orbitale	(s)Pd(1oo) a	(s)Pd(1oo) b	ΔE a	ΔE b	Gasphase	ΔE
A	$^1e_{1g}$ π_{cc}	3.9	4.7			9.3	
				2.5	1.2		2.5
B	$^3e_{2g}$ σ_{cc}	6.4	5.9			11.8	
	σ_{cH}						
				2.4	2.2		2.5
	$^1a_{2u}$ π_{cc}						
C	$^3e_{1u}$ σ_{cc}	8.8	8.1			14.3	
	$^1b_{2u}$ σ_{cc}			-	-		1.1
D	$^2b_{1u}$ σ_{cH}	-	-			15.4	
				-	-		1.5
E	$^3a_{1g}$ σ_{cH}	11.3	1o.7			16.9	
				2.2	2.2		2.3
F	$^2e_{2g}$ σ_{cc}	13.5	12.9			19.2	
	σ_{cH}						

Tabelle 129: Ionisationspotentiale in eV für a) 15L Benzol (≙ kondensiertem Benzol) b) 5L Benzol (≙ chemisorbiertem Benzol) bei 6oK auf (s)Pd(1oo) und für Benzol in der Gasphase. Die Zuordnung der Emissionsmaxima in den UP Spektren zu den Benzolorbitalen und den Ionisationspotentialen in der Gasphase erfolgte unter Verwendung der Arbeiten in /127,128/.

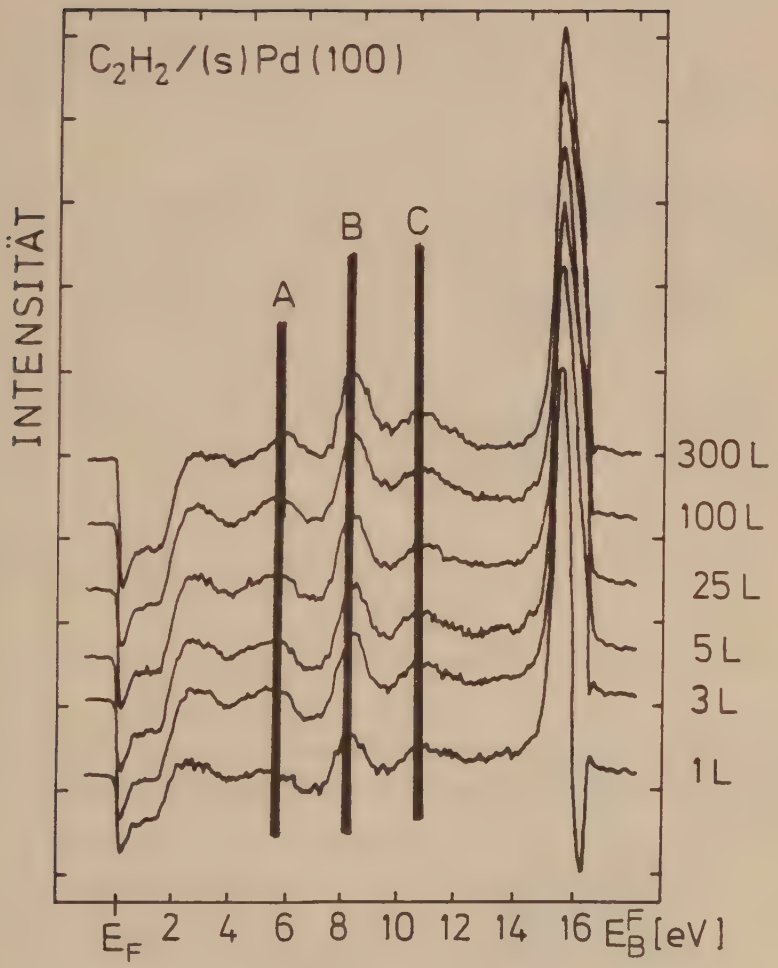
Beim Übergang von chemisorbiertem Benzol (5L) zu kondensiertem Benzol (15L) verschieben die σ -Orbitale um durchschnittlich o.65 eV zu höherer Bindungsenergie, wegen verringerter Relaxation in der kondensierten Schicht (größerer Abstand Benzol-Metall). Das π -Orbital (Signal A) verschiebt jedoch um o.8eV zu niedrigerer Bindungsenergie. Dies ist verständlich, denn im chemisorbierten Zustand liegt das Benzol-Molekül parallel zur Oberfläche und erfolgt die Bindung zur Metalloberfläche hauptsächlich durch die π -Orbitale /123/. Diese π -Orbitale erfahren also eine starke chemische Verschiebung zu höherer elektronischer Bindungsenergie. Im kondensierten Benzol wird nun diese starke Bindung über das π -Orbital aufgehoben, d.h. es tritt keine chemische Verschiebung zu höherer elektronischer Bindungsenergie mehr ein. Das π -Orbital (Signal A) in der kondensierten Schicht erfährt natürlich ebenfalls weniger Relaxation als in der chemisorbierten Schicht (damit Verschiebung zu höherer BE).Die "Netto-Verschiebung" des π -Orbitals um o.8 eV zu niedrigerer Bindungsenergie beim Übergang chemisorbiert ⟶ kondensiert zeigt also an, daß der Verlust an chemischer Verschiebung den abnehmenden Relaxationseffekt überkompensiert. Die quantitativen Verschiebungen der σ - und π -Orbitale entsprechen vollkommen denjenigen, die Demuth und Eastman /126/ für Ni(111) beim Übergang von chemisorbiertem zu kondensiertem Benzol erhielten.

Die Bindungsenergie des $2b_{1u}$ Orbitales (σ) (Peak D in Tabelle 129) kann nicht bestimmt werden, da dieses Orbital nur sehr schwach als Schulter auf der hochenergetischen Seite von Si-

gnal C zu sehen ist. Dieses $2b_{1u}$ Orbital ist bei allen UPS-Spektren, die mit He I Strahlung (21.2eV) aufgenommen werden, nur mit schwacher, fast verschwindender Intensität zu beobachten; dies gilt sowohl für Gasphasenspektren von Benzol /19d, 128/, als auch für adsorbiertes Benzol /123-126/. Das $2b_{1u}$ Orbital besteht überwiegend aus den 2s-Orbitalen des Kohlenstoffs, während die anderen beobachteten Orbitale aus den Wellenfunktionen der Kohlenstoff 2p- und Wasserstoff 1s-Zustände aufgebaut sind. Daher liegen hier unterschiedliche Ionisationsquerschnitte für die aus den 2p- und 2s-Kohlenstoffzuständen abgeleiteten Molekülorbitale vor. Chemisorbiertes Benzol erzeugt eine Austrittsarbeiterniedrigung von ~1eV. Kondensiertes Benzol vermindert die Austrittsarbeit der (s)Pd(1oo)-Fläche um 1.4 eV. Dieser Wert ist etwas kleiner als vergleichbare Daten für Benzol auf Ni(111)[1.6eV /126/], Pt(1oo)[1.6eV /129/] und Pd(111)[1.6eV /118/]. Adsorbiert man Benzol bei 6o K und heizt man die Fläche mit einer konstanten Heizrate von ß=2,3K/sec hoch, so desorbiert Benzol in 2 Maxima bei ~19oK und ~4ooK, wobei der Tieftemperaturpeak wesentlich intensiver ist. In Anlehnung an TDS Messungen von Horn et al. /123/ wird die Desorption unterhalb Raumtemperatur kondensiertem Benzol zugeschrieben, während die Desorption oberhalb Raumtemperatur auf chemisorbiertes Benzol zurückzuführen ist.

5.2.2.2 Acetylen Adsorption

Adsorbiert man C_2H_2 bei einer Probentemperatur von 14oK mit steigender Dosis, so erhält man UPS He I Spektren wie sie in Figur 133 abgebildet sind. In diesen Differenzspektren zur sauberen Pd-Oberfläche beobachten wir zunächst eine Abnahme in der Emission aus dem Pd-Valenzband innerhalb der ersten 2.5eV unter E_F. Diese Intensitätsabnahme des Metallbandes ist wie bei anderen chemisorbierten Spezies (z.B. Sauerstoff, Benzol etc.) auf die Streuung der emittierten Elektronen durch das Adsorbat zurückzuführen, und durch die energetische Verschiebung der Pd-Oberflächenelektronen, die in die Chemisorptionsbindung zum Adsorbat involviert sind, bedingt /13o/.
Unabhängig von der C_2H_2-Bedeckung erscheinen im UPS Spektrum 4 Emissionspeaks. Das erste Signal bei 2.7 eV ist keinesfalls auf Acetylen zurückzuführen. Die gleiche Bande an derselben Stelle wird für andere Kohlenwasserstoffe (Benzol, Pyridin, Äthylidin, Xylol etc.) adsorbiert auf Pd-Oberflächen immer in He I UPS Spektren gesehen /131,211,212/. Bei diesem Signal handelt es sich also nicht um ein Acetylensignal, sondern um Metall-Zustände (siehe auch Figur 128: C_6H_6/Pd und Figur 113: O_2/Pt).
Die 3 übrigen Emissionsmaxima bei 5.6 eV [A], 8.4 eV [B] und 1o.8 eV [C] unterhalb der Fermienergie sind hingegen auf Acetylen zurückzuführen. Das Signal bei 5.6 eV wird dem obersten besetzten π -Orbital (siehe Figur 135) von C_2H_2 zugeordnet, während die Signale B und C den $3\sigma_g$- bzw. $2\sigma_u$-Orbitalen zuzu-

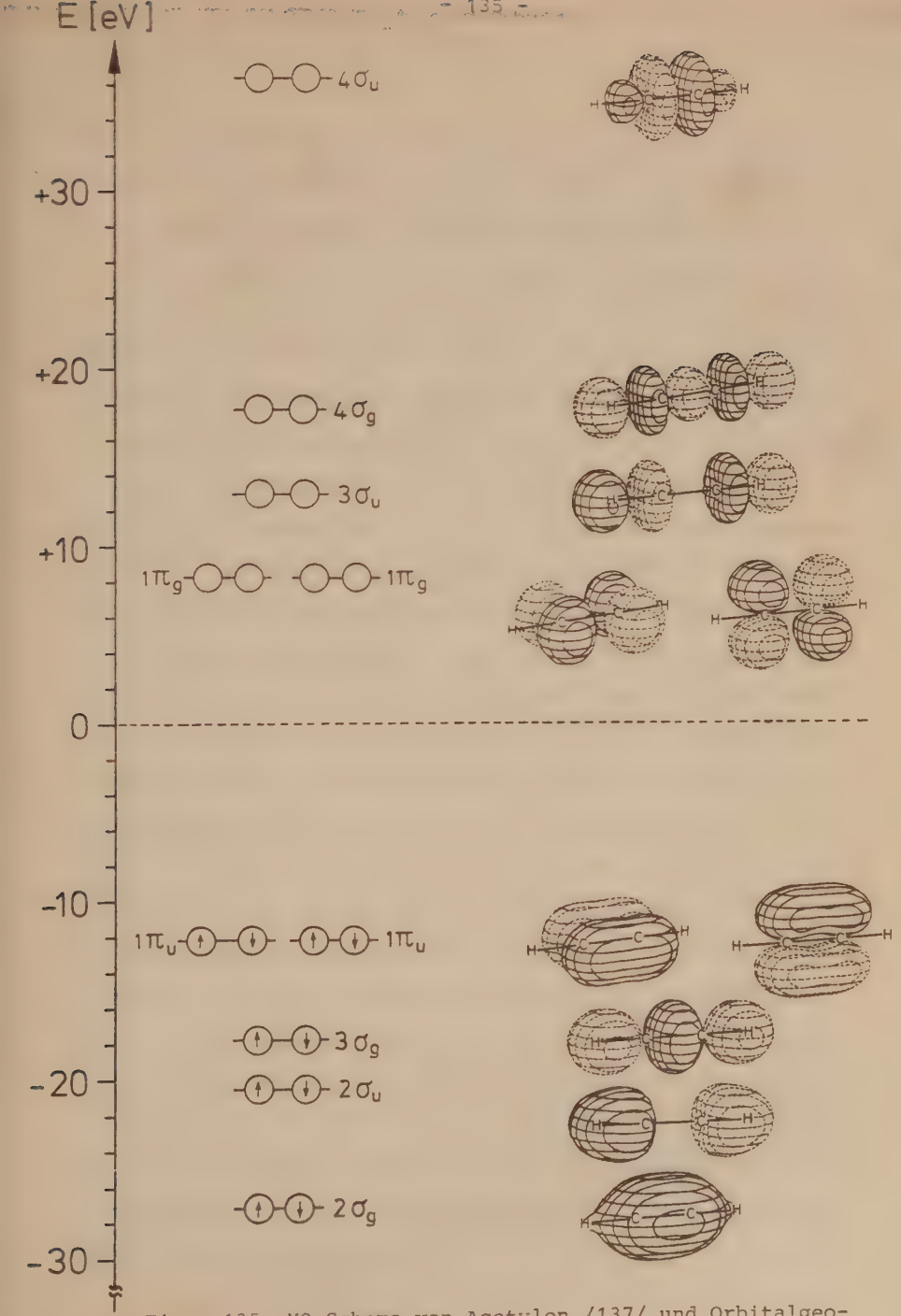


Figur 133: UPS He I Differenzspektren (zur sauberen Fläche) für verschiedene α-Acetylen-Bedeckungen, aufgenommen bei 14oK.

ordnen sind. Ein Vergleich mit den Werten für C_2H_2 in der Gasphase /19d/ ergibt, daß bei der Adsorption der Energieabstand zwischen den $1\pi_u$- und $3\sigma_g$-Niveaus um 2.2 eV abnimmt, und derjenige zwischen $3\sigma_g$ und $2\sigma_u$ um o.2 eV zunimmt (Tabelle 134).

Signal	Orbitale	(s)Pd(1oo)	ΔE	Pd(1oo)	ΔE	Gasphase	ΔE
A	$1\pi_u$	5.6		5.6		11.4	
			2.8		3.o		5.o
B	$3\sigma_g$	8.4		8.6		16.4	
			2.4		2.5		2.o
C	$2\sigma_u$	1o.8		11.1		18.4	

Tabelle 134: Ionisationspotentiale in eV für chemisorbiertes Acetylen (=5L) bei 14oK auf (s)Pd(1oo). Vergleichsdaten für adsorbiertes Aceylen auf einer glatten Pd(1oo) Fläche stammen aus der Arbeit von Fischer und Kelemen /13o/. Die Zuordnung der Emissionsmaxima in den UP Spektren zu den Acetylenorbitalen und den Ionisationspotentialen in der Gasphase erfolgte unter Verwendung des Buches von Turner /19d/.

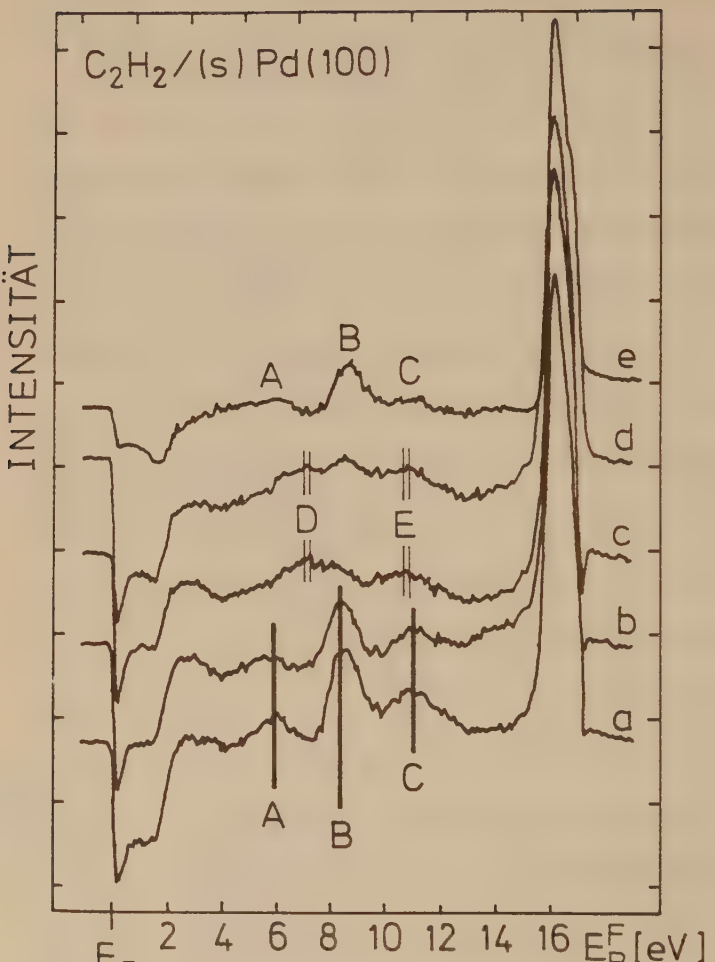


Figur 135: MO Schema von Acetylen /137/ und Orbitalgeometrien der höherenergetischen besetzten und unbesetzten Valenzorbitale /138/.

Die starke energetische Absenkung des $1\pi_u$-Orbitals zeigt, daß über dieses Orbital die Bindung an die Metalloberfläche erfolgt. Die Zunahme des energetischen Abstandes zwischen den beiden σ-Niveaus wird - genauso wie auf der glatten, ungestuften Pd(1oo)-Fläche /13o/ - auf eine Zunahme im Kohlenstoff-Kohlenstoff Abstand nach Adsorption zurückgeführt. Durch Vergleich von C_2H_2-Gasphasen - mit UPS-Spektren von C_2H_2 adsorbiert auf kubischen (1oo) Oberflächen [Pd(13o), Pt(129), Ir(133) Ni(134,135)] wird allgemein angenommen, daß C_2H_2 im Temperaturbereich zwischen ~8oK - ~3ooK auf den KdP(1oo)-Oberflächen "acetylenisch" vorliegt, d.h. die Bindung zur Oberfläche erfolgt über das π-Orbital, wobei die C≡C Bindungslänge etwas aufgeweitet ist. LEED Intensitätsrechnungen von Cattania et al. /142/ für C_2H_2/Ni(1oo) zeigen, daß Acetylen auf dem vierfach koordinierten Platz sitzt, wobei die C≡C Bindungslänge 1.2oÅ beträgt. Die Molekülachse ist um 5o° gegen die Oberflächennormale verdreht und zeigt in [O11] Richtung (siehe Figur 155). Neueste EELS Messungen am selben System /136/ bestätigen obiges Strukturmodell. Diese Form von adsorbiertem Acetylen wird in der vorliegenden Arbeit als α-C_2H_2 bezeichnet. Ab 25L C_2H_2 tritt keine nennenwerte Änderung in den UPS-Spektren für adsorbiertes α-Acetylen mehr ein. Die Spektren bei 1ooL und 3ooL C_2H_2 weisen nicht auf Benzolbildung hin (vgl. Figur 128).

Die Austrittsarbeit der Oberfläche nimmt bezogen auf die saubere Fläche bis 5L C_2H_2 (adsorbiert bei 14oK) um o.8 eV ab. Für mehr als 5L C_2H_2 bleibt die Erniedrigung der Austrittsar-

beit konstant bei diesem Wert. Erniedrigt man die Temperatur auf 6oK und bietet 9oL C_2H_2 an,so erzeugt dieses "kondensierte" Acetylen eine Austrittsarbeitsverminderung von 1.2 eV. Wird die Oberfläche - ausgehend von 6oK - mit einer konstanten Heizrate von ß=2,3K/sec erhitzt, so desorbiert das kondensierte Acetylen bei 9oK in einem scharfen symmetrischen Peak (FWHM:1oK). Ein weiteres, jedoch wesentlich schwächeres C_2H_2-Desorptionsmaximum (Masse 26) tritt nach weiterem Hochheizen bei ca. 16oK auf. Diese Desorption von α-C_2H_5 ist jedoch nicht quantitativ, wie ein Vergleich mit Figur 138 zeigt. Den UPS Differenzspektren kann man eindeutig entnehmen, daß α-C_2H_2 nach Hochheizen bis 3ooK nach wie vor existiert. Die Signale A, B und C zeigen nur eine gleichmäßige Abnahme ihrer Intensität, die auf die Desorption bei ca. 16oK zurückzuführen ist. Heizt man die Oberfläche bis 4ooK, so tritt eine andere Acetylenspezies auf, die vorerst ß-C_2H_2 genannt wird. Die UPS-Bindungsenergien von ß-C_2H_2, bezogen auf E_F, sind 7.o eV (Signal D) und 1o.4 eV (Signal E). Für diese ß-Spezies (5L) wird eine Austrittsarbeitserniedrigung von o.4 eV ermittelt. Damit ist sie wesentlich geringer als diejenigen $\Delta\varphi$-Werte für α-C_2H_2 und kondensiertes C_2H_2. Kühlt man die Oberfläche von 4ooK wieder herunter auf 14oK und bietet weitere 1ooL C_2H_2 an, so kommt es nur zu geringer Koadsorption von α-C_2H_2 auf ß-C_2H_2 (Figur 138d). Heizt man jedoch die Fläche auf 6ooK und kühlt wieder auf 14oK ab, so erfolgt nach einer Dosis von 1ooL C_2H_2 wieder Adsorption von α-C_2H_2 auf der Fläche (Figur 138e).



Figur 138: UPS He I Differenzspektren (zur sauberen Fläche) der verschiedenen Zustände von Acetylen auf der (s)Pd(1oo)-Oberfläche:

a) 3ooL C_2H_2 bei 14oK ergibt α-C_2H_2;
b) nach Hochheizen bei 3ooK liegt weiterhin α-C_2H_2 (mit verminderter Intensität) vor;
c) eine Oberflächentemp. von 4ooK führt α-C_2H_2 in β-C_2H_2 über;
d) das Abkühlen der Fläche mit β-C_2H_2 auf 14oK und eine C_2H_2-Dosis von 1ooL führen nicht zu nennenswerter Adsorption von α-C_2H_2;
e) nach Hochheizen bis 6ooK und anschließendem nochmaligem Abkühlen auf 14oK führt eine C_2H_2-Dosis von 1ooL zur vollständigen Adsorption

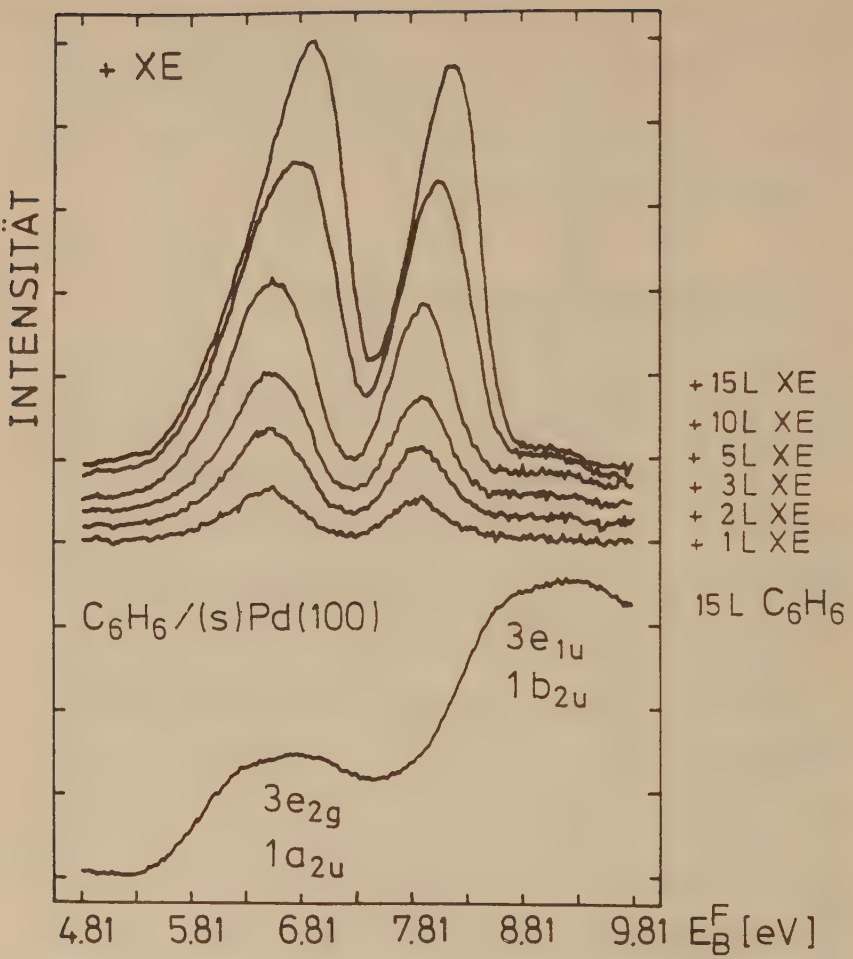
Nach Adsorption von Acetylen (α-C_2H_2) unter denselben Bedingungen wie Sesselmann et al. /118/ auf Pd(111), also bei 13oK-14oK, erhält man beim Hochheizen der Fläche mit konstanter Heizrate ß=2,3K/sec keinerlei Benzol-Desorption (Masse 78) im Temperaturbereich 13oK-6ooK.

5.2.2.3 Koadsorption von Xenon mit Benzol

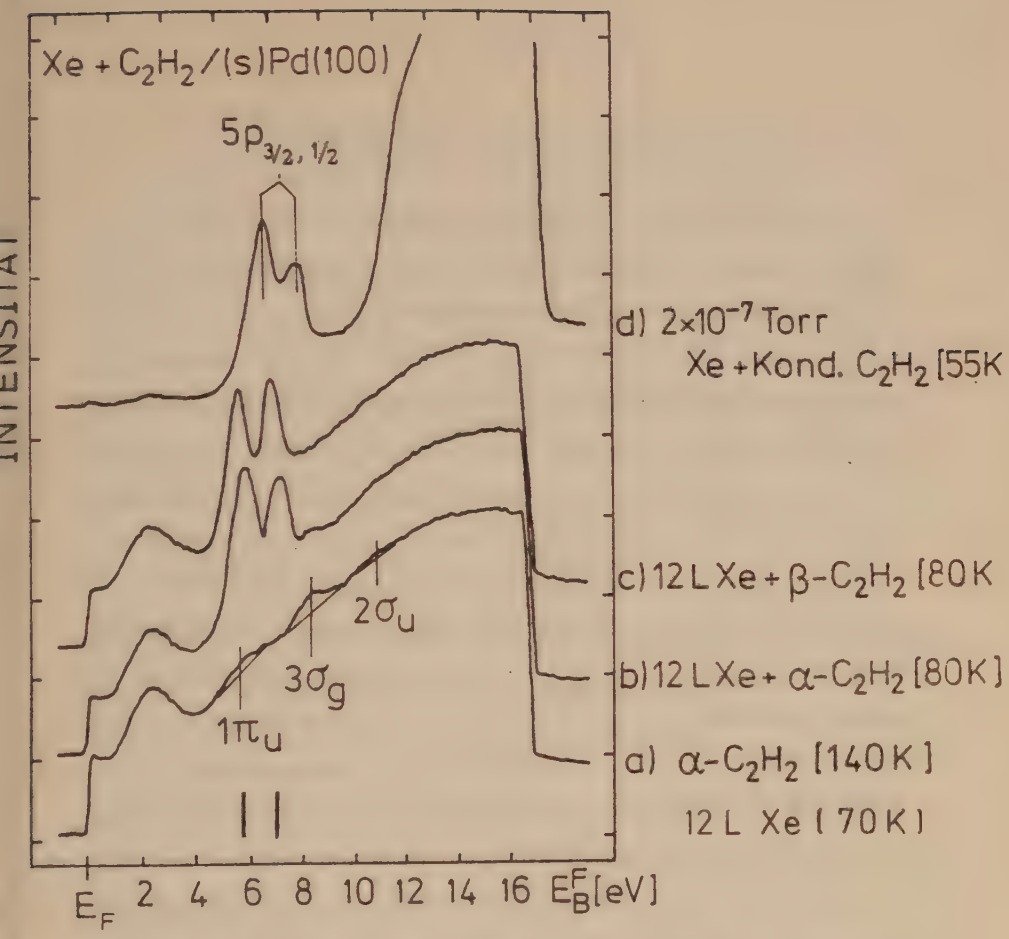
In Figur 14o sind im unteren Teil noch einmal die beiden Signale B und C, die auf kondensiertes Benzol zurückzuführen sind, auf einer gespreizten Energieskala abgebildet. Adsorbiert man Xenon bei 5oK auf dieser Benzolschicht, so erhält man Spektren, wie sie im oberen Teil zu sehen sind. Dargestellt sind Differenzspektren zur mit kondensiertem Benzol vorbelegten Fläche.

Die anfängliche $5p_{1/2}$-Bindungsenergie von Xenon auf dieser Schicht lautet $E^F_{B,O}$ = 7.92 eV. Sie ist damit um 1.34 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben, gegenüber der sauberen (s)Pd(1oo)-Fläche (Kapitel 4.2.5). Diese Verschiebung zu höherer Bindungsenergie ist mit der Benzol induzierten Austrittsarbeitserniedrigung von 1.4o eV streng korreliert, wie wir später noch sehen werden.

Das Xe $5p_{1/2}$-Signal verschiebt mit zunehmender Xe Dosis um 24o meV von 7.92 eV bis 8.16 eV. Die Breite des $5p_{1/2}$-Peaks (FWHM=o.7oeV) ist von Beginn an größer als auf der reinen (s) Pd(1oo)-Oberfläche.



Figur 14o: UPS He I Differenzspektren - aufgenommen bei 5oK - für verschiedene Xenon-Bedeckungen auf einer mit kondensiertem Benzol vorbelegten Fläche.



Figur 141: UPS He I Spektren von Xenon, adsorbiert auf den verschiedenen Acetylen-Formen (zum besseren Vergleich ist die Position der Xe 5p-Signale bei Sättigung (12LXe)der 1.Schicht auf der reinen (s)Pd(1oo)-Fläche eingetragen).

a) Vorbelegung der Fläche bei 14oK mit α-Acetylen;
b) nach Abkühlen der Fläche auf 8oK erfolgt Adsorption von Xenon auf α-Acetylen;
c) Hochheizen der Fläche bis 4ooK, anschl.Abkühlen auf 8oK und nachfolgende Adsorption von 12L Xe ergibt 1 Monolage Xenon auf ß-Acetylen;
d) 2oL C_2H_2 adsorbiert bei 55K ergibt kond.Acet., Xe adsorbiert auf kond.Acetylen nur bei stationären Drucken [$2x1o^{-7}$Torr Xe].

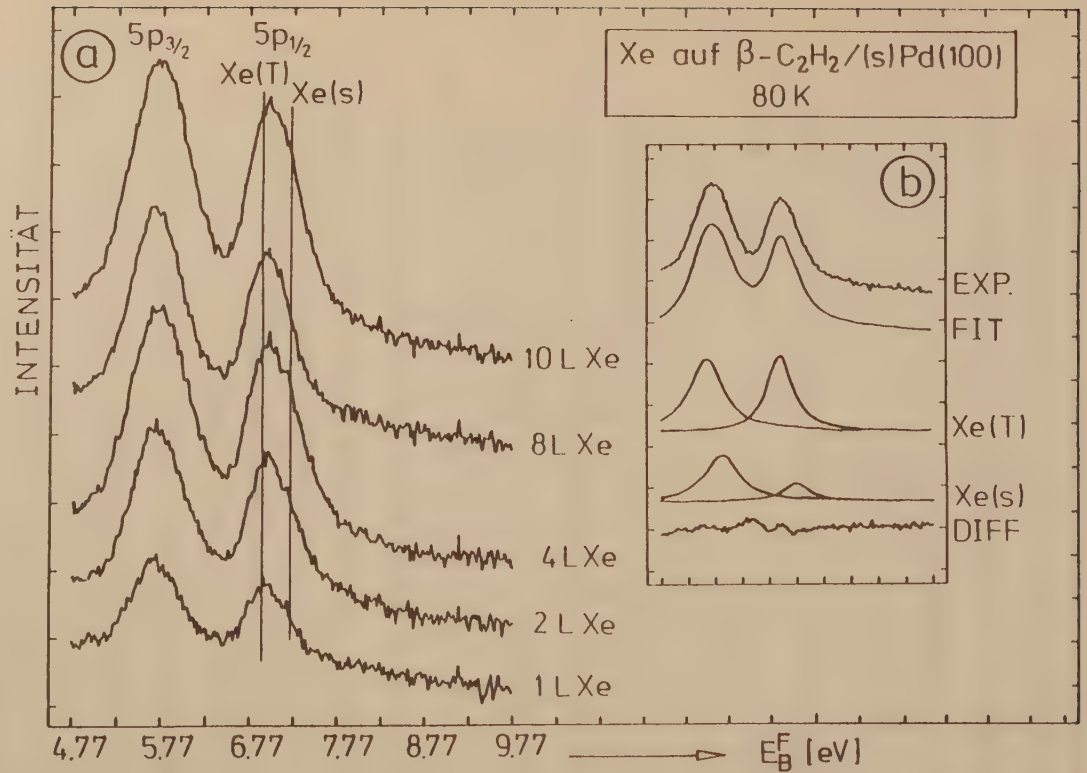
5.2.2.4 Koadsorption von Xenon mit Acetylen

Bei der Koadsorption von Xenon mit Acetylen sind 3 verschiedene Fälle zu unterscheiden. Figur 141 zeigt UPS-Spektren von Xenon, das auf α-Acetylen, ß-Acetylen und kondensiertem Acetylen adsorbiert ist. Die Xe $5p_{3/2,1/2}$-Signale sind gegenüber der reinen (s)Pd(1oo)-Oberfläche allesamt zu höherer Bindungsenergie verschoben, und zwar um verschieden große Beträge, je nachdem um welche Acetylenspezies es sich als "Unterlage" handelt.

Wir beginnen mit einer Darstellung des "einfachsten" Koadsorptionssystems: Xe adsorbiert auf kondensiertem Acetylen aufgrund der herabgesetzten Adsorptionsenergie nur bei konstanten Xe-Drucken. Das Spektrum in Figur 141 entspricht adsorbiertem Xe auf kondensiertem C_2H_2 bei $2x1o^{-7}$ Torr Xe und 55K. Die Emission aus dem Pd-Valenzband nahe dem Fermi-Niveau ist nicht mehr zu sehen, da die dicke Deckschicht aus kondensiertem Acetylen und Xenon die Emission vom Pd d-Band vollkommen unterdrückt. Die drastische Zunahme der Sekundärelektronen bei hohen Bindungsenergien im Spektrum d ist ebenfalls auf die dicke Xe/C_2H_2-Schicht zurückzuführen. Der Xe $5p_{3/2}$-Peak erscheint artifiziell höher als der $5p_{1/2}$-Peak.Tatsächlich jedoch ist dem Xe $5p_{3/2}$-Signal das $1\pi_u$-Orbital vom Acetylen überlagert, das in einer kondensierten Schicht von C_2H_2 eine wesentlich höhere Intensität besitzt als in seiner α-Form (Spektrum a in Figur 141). Die Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie beträgt

E_B^F = 7.74 eV und ist damit um 1.15 eV zu höheren Werten verschoben gegenüber der reinen (s)Pd(1oo)-Fläche. Diese Verschiebung ist wiederum mit der Austrittsarbeitserniedrigung von 1.2o eV von kondensiertem Acetylen streng verknüpft (genauso wie bei Benzol). Die Peakbreite des Xe $5p_{1/2}$-Signals beträgt o.9 eV auf kondensiertem C_2H_2.

Erzeugt man 1 Lage ß-C_2H_2 (ermittelt über $\Delta\Phi$) und adsorbiert man Xe sukzessive mit steigenden Dosen bei 8oK, so erhält man eine Spektrenreihe, wie sie in Figur 144a abgebildet ist. Man sieht, daß der Xe $5p_{1/2}$-Peak von Beginn an asymmetrisch auf der höherenergetischen Seite ist. Diese Signalform gleicht vollkommen derjenigen von Xenon auf der reinen Fläche (Figur 74). Der Xe $5p_{1/2}$-Peak läßt sich für jede Bedeckung auf der Basis von Lorentzfunktionen [FWHM=o.55eV] (siehe Figur 77) in 2 Zustände entfalten. Die Zuordnung erfolgt in Analogie zur reinen Fläche: Der höherenergetische Zustand wird wiederum Xe(s) genannt, d.h. Xe-Atome,die auf einer Lage ß-C_2H_2 an den Stufen gebunden sind. Der niederenergetische Zustand wird Xe(T) benannt und entspricht denjenigen Xe-Atomen, die sich auf den Terrassen der mit ß-C_2H_2 vorbelegten Fläche befinden. Der Stufen- und Terrassencharakter der gestuften Pd(1oo)-Fläche wird durch die Adsorption von <u>einer</u> Schicht ß-C_2H_2 <u>nicht</u> aufgehoben; im Gegensatz zu einer Schicht von kondensiertem Acetylen oder Benzol, die sicherlich mehrere Ångström dick ist und damit auf das Stufenprofil nivellierend einwirkt. Für die Existenz von Xe(T) und Xe(s) sprechen auch noch eine Reihe anderer Argumente:



Figur 144: Serie von UPS He I Differenzspektren (zu ß-C_2H_2) von Xenon; b) Entfaltung des experimentellen Xe $5p_{3/2,1/2}$-Spektrums zeigt von Beginn an die Existenz von 2 Xe-Zuständen Xe(s) und Xe(T); der Unterschied zwischen der experimentellen Kurve (z.B. 1oL Xe) und der entfalteten Kurve ist im unteren Teil des Spektrums zu sehen.

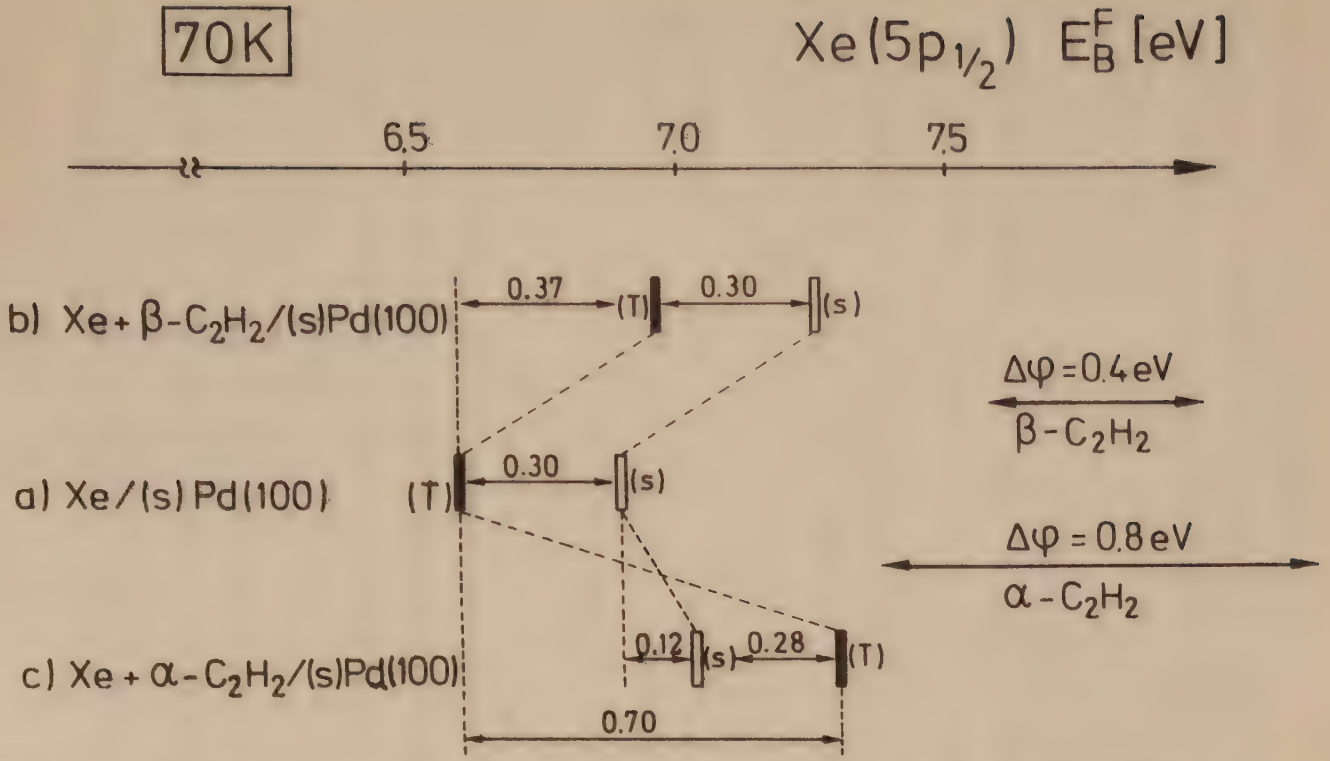
sukzessive der 2. Xe-Zustand [Xe(T)] populiert wird. Tatsächlich belegen die Entfaltungen in Figur 146b)und c) diesen Unterschied in der Population, je nachdem, ob kleine oder große Xe-Bedeckungen vorliegen. Die Halbwertsbreite für Xe(s) und Xe(T) beträgt wiederum o.55 eV. Die energetische Position des $5p_{1/2}$-Signals bei verschwindender Xe-Bedeckung ergibt sich für Xe(s) zu $E^F_{B,O}$ = 7.o eV und für Xe(T) zu $E^F_{B,O}$ = 7.28 eV. Damit ist die Separation zwischen Stufen und Terrassen geringfügig kleiner als auf der reinen (s)Pd(1oo)-Fläche und der mit ß-C_2H_2 vorbelegten Oberfläche. Beide Zustände verschieben (innerhalb der Meßgenauigkeit) mit steigender Xe-Bedeckung nicht zu höherer Bindungsenergie. Die Zuordnung des niederenergetischen Peaks als Xe(s) - im Gegensatz zu allen früheren Fällen bei gestuften Flächen - ergibt sich aus der Tatsache, daß der niederenergetische Zustand zuerst populiert wird (siehe Spektrum von 1L Xe in Figur 146a). Außerdem wächst dieser Zustand nach Erreichen eines Sättigungswertes bei etwa 4L Xe in seiner Intensität nicht weiter an, während der 2. Xe-Zustand Xe(T) mit zunehmender Xe-Dosis immer stärker zunimmt und schließlich bei hoher Bedeckung dominiert. Dieses Verhalten für den 2. Xe-Zustand ist typisch für Xe-Atome, die auf Terrassen adsorbiert sind. Schließlich erfolgt die Zuordnung auch aufgrund der Korrelation mit den vorher gemessenen Austrittsarbeitserniedrigungen der verschiedenen Acetylenspezies. Der Xe(T)-Zustand ist um o.7 eV zu höherer Bindungsenergie gegenüber der reinen Fläche verschoben. Diese hohe Verschiebung ist wiederum mit dem durch α-C_2H_2 induzierten $\Delta\varphi$ -

Wert von o.8 eV streng korreliert. Der Xe(s)-Zustand ist dagegen nur um o.12 eV zu höherer Bindungsenergie gegenüber der sauberen Fläche verschoben.

5.2.3 Diskussion

5.2.3.1 Natur der verschiedenen Acetylen-Spezies

Figur 149 zeigt zusammenfassend noch einmal die Ergebnisse der Xenon-Adsorption auf den verschiedenen Acetylen-Formen: Wird Xenon auf α-C_2H_2 adsorbiert, so erhält man 2 Xe-Zustände, [Xe(s) und Xe (T)], die beide um verschieden große Beträge zu höherer Bindungsenergie gegenüber der reinen Fläche verschoben sind. Dies suggeriert bereits, daß auf einer gestuften Pd(1oo)-Fläche 2 unterschiedliche Formen von α-C_2H_2 existent sind. Wir stellen fest, daß Xe(T) um o.7 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben ist und Xe(s) nur um o.12 eV. Gemäß der Abhängigkeit der Xe $5p_{1/2}$-B.E. von der lokalen Austrittsarbeit muß geschlossen werden, daß die beiden verschiedenen α-Acetylen-Spezies unterschiedlich große Austrittsarbeitserniedrigungen erzeugen. Die UPS Intensitätsabnahme beim Erwärmen von α-C_2H_2 auf 3ooK (Figur 138), sowie die Desorption eines schwach gebundenen α-C_2H_2 bei 16oK (S. 137) weisen auf mindestens 2 verschiedene Adsorptionsformen von α-C_2H_2 hin. Die beiden α-Acetylen-Formen werden vorerst α_1-Acetylen (adsorbiert auf Terrassen) und α_2-Acetylen (adsorbiert an den Stufen) genannt. Behandelt man nun diese α-C_2H_2 Spezies ther-



Figur 149: Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergien (bezogen auf E_F) auf der a) reinen (s)Pd(1oo)-Fläche; b) mit ß-C_2H_2 vorbelegten Fläche und c) mit α-C_2H_2 vobelegten Fläche. Zum Vergleich sind die Acetylen-induzierten Austrittsarbeitserniedrigungen für α-C_2H_2 und ß-C_2H_2 eingetragen. Beachte die gute Korrelation zwischen Erhöhung der Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie und der C_2H_2-induzierten Austrittsarbeitserniedrigung beim jeweiligen System!

misch, so tritt ab 4ooK eine neue ß-C_2H_2 Form auf (siehe Figur 138). Wird Xenon auf ß-C_2H_2 adsorbiert, so erfolgt eine gleichmäßige Verschiebung zu höherer Bindungsenergie von Xe(s) und Xe(T), und zwar jeweils um o.37 eV. Die lokale Austrittsarbeit wird also durch Adsorption von ß-C_2H_2 an Stufen und Terrassen gleichmäßig um denselben Betrag gesenkt. Dies läßt darauf schließen, daß nur eine ß-C_2H_2 Spezies bei höheren Temperaturen gebildet wird, die gleichmäßig über Stufen und Terrassen verteilt ist. Man könnte nun vermuten, daß wegen der hohen lokalen katalytischen Aktivität von Stufen (siehe Kapitel 5.3) die schon bei tiefen Temperaturen gebildete Spezies α_2-C_2H_2 chemisch identisch mit der auf einer glatten Fläche nur thermisch aktiviert zu erhaltenden ß-C_2H_2-Spezies ist.
Es ist die einzigartige Fähigkeit von PAX zu zeigen, daß diese intuitive Gleichsetzung von ß-C_2H_2 und α_2-C_2H_2 nicht richtig ist. Wäre sie richtig, dann müßte der Xe(s)-Zustand in Figur 149c) um o.37 eV - genauso wie Xe(s) auf ß-C_2H_2 - zu höherer Bindungsenergie verschoben sein. Dies würde weiter dazu führen, daß die Separation zwischen Xe(s) und Xe(T) auf α-C_2H_2 nur noch o.o3 eV betragen sollte. Damit würde Xe(s)- und Xe(T)-Zustand energetisch zusammentreffen und nur noch ein Signal erzeugen. Die experimentellen UPS-Spektren (Figur 146) widerlegen dieses Modell jedoch eindeutig. Es sind eindeutig 2 Peaks zu detektieren (auch ohne Entfaltung zu erkennen), deren Separation ca. o.3 eV beträgt. Damit können ß-C_2H_2 und α_2-C_2H_2 chemisch nicht identisch sein.
Folgende Schlußfolgerungen können daher aus der Koadsorption

von Xenon mit Acetylen gezogen werden:

1) Bei tiefen Temperaturen liegen zwei verschiedene Formen von α-C_2H_2 vor, α_1-C_2H_2 auf Terrassen und α_2-C_2H_2 entlang der Stufen.

2) Die Hochtemperatur-Form von Acetylen (β-C_2H_2) ist nicht identisch mit der Tieftemperatur-Form entlang der Stufen (α_2-C_2H_2).

Die chemische Natur der diversen Acetylene wird im folgenden Abschnitt näher diskutiert. Neben kondensiertem Acetylen, das jedoch nur bei Temperaturen <8oK und hohen C_2H_2-Dosen zu erhalten ist, ist das α_1-Acetylen - adsorbiert auf Terrassen im Temperaturbereich zwischen 6oK und 3ooK - mit Acetylen - adsorbiert auf den flachen,ungestuften KdP(1oo)-Oberflächen in demselben Temperaturbereich - vergleichbar. Unser UPS-Spektrum von α-C_2H_2 entspricht vollkommen denjenigen von C_2H_2, adsorbiert auf Pt(1oo) /129/, Pd(1oo) /13o/, Ir(1oo) /133/, Ni(1oo) /134,135/ und Cu(1oo) /139/ im Temperaturbereich von 8oK - 3ooK. Die Modifikationen des elektronischen Spektrums im adsorbierten Zustand gegenüber dem Gasphasenspektrum sind gering. Die Zunahme der energetischen Separation zwischen den obersten beiden besetzten σ-Orbitalen spiegelt eine Zunahme des C≡C-Atomabstandes wider, und die Stabilisierung des π-Orbitals zu höheren Bindungsenergien (siehe Tabelle 134) erfolgt aufgrund seiner Involvierung in die Bindung zur metallischen Unterlage. Auf den KdP(1oo)-Oberflächen liegt das Acetylen "ace-

tylenisch" vor, die Bindung zum Substrat findet nur über das π-Orbital statt. Im Gegensatz dazu adsorbiert Acetylen auf KdP(111)- und hdP(0001)-Flächen bei tiefen Temperaturen ($\sim$18oK) olefinisch, d.h. die Bindung zum Substrat erfolgt über 2 σ-und 1 π-Bindung,weswegen man dieses Strukturmodell oft auch das "di σ/π-Modell" nennt. Das Auftreten solcher olefinischer Acetylen-Formen ist streng an die Dreifachsymmetrie solcher hexagonalen Oberflächen wie z.B. Ru(0001) /13o/, Pd(111) /14o/ oder Pt(111) /141/ gebunden. Auf kubischen (1oo)-Oberflächen mit Zweifachsymmetrie wurde bisher noch kein olefinischer "di σ/π"-Acetylen-Komplex beobachtet.

Die genaue Struktur von C_2H_2 auf KdP(1oo)-Oberflächen wurde für das System C_2H_2/Ni(1oo) von Avouris et al. mit winkelabhängigem EELS bei 17oK /136/ und von Cattania et al. mit LEED Intensitätsmessungen des c2x2 Musters bei 27oK /142/ bestimmt. C_2H_2 sitzt danach im vierfach koordinierten "hollow site" der (1oo)-Oberfläche. Das Molekül ist um 5o° gegen die Oberflächennormale geneigt und weist in [o11] Richtung. Der C$\equiv$C-Bindungsabstand beträgt in dieser Anordnung 1.2oÅ.

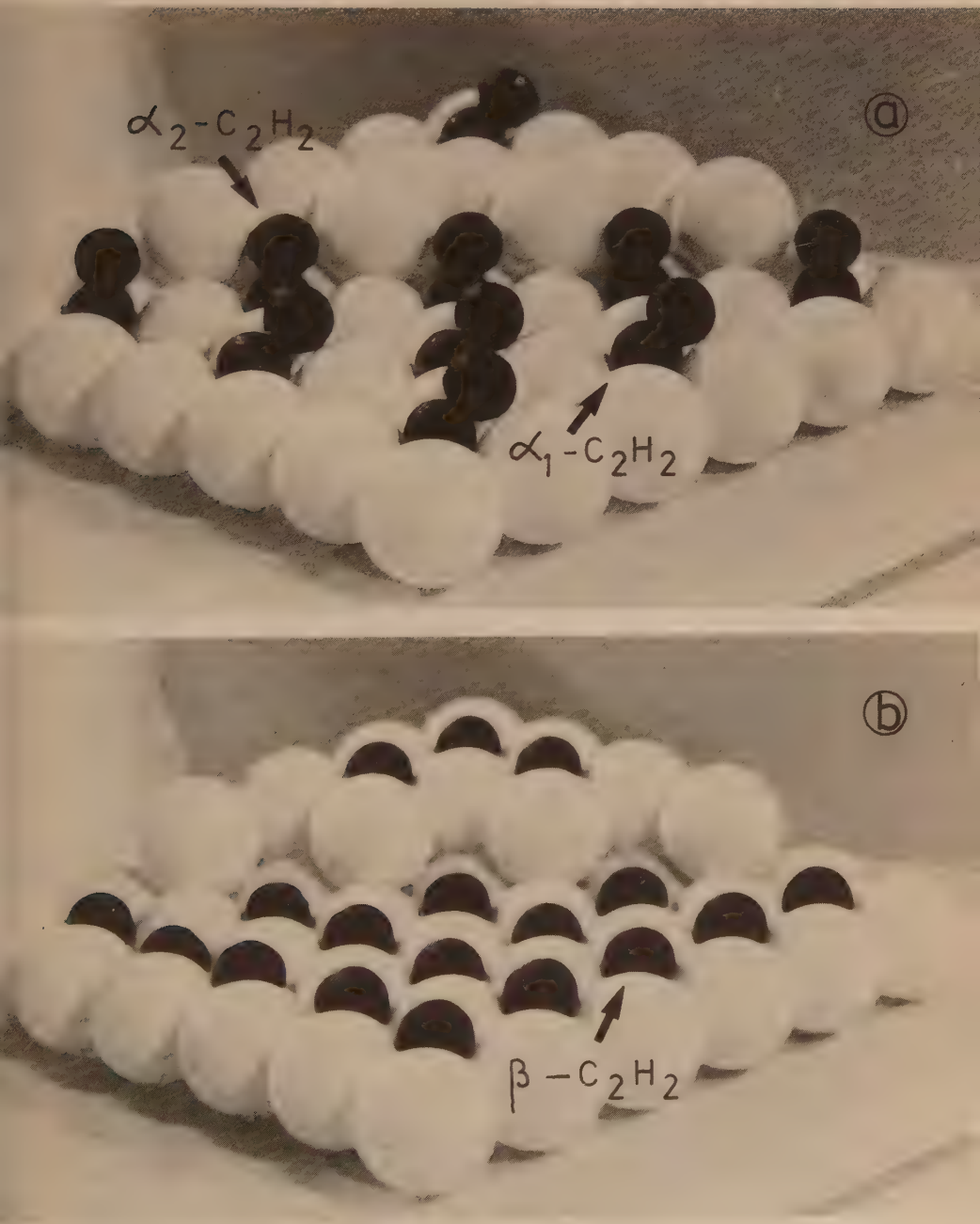
α_1-Acetylen hat die Stöchiometrie C_2H_2 und wird bis $\sim$3ooK mit der gerade beschriebenen Konfiguration identifiziert.

An den Stufen wird dieses α_1-C_2H_2 bei tiefer Temperatur modifiziert zur α_2-Form. Bisher gibt es nur eine einzige publizierte Arbeit bezüglich der C_2H_2-Adsorption auf gestuften Metalloberflächen. Ibach et al. /121,122/ stellten fest, daß auf einer gestuften Ni(111)-Fläche bei 15oK eine Dissoziation des C_2H_2-Moleküls zu C_2 entlang den Stufen auftritt. Diese C_2-

Spezies wurde mit EELS über 2 Verlustpeaks bei 35o cm^{-1} (M-C) und bei 222o cm^{-1} (C≡C) nachgewiesen /122/. Bereits bei 18oK zersetzte sich diese C_2-Spezies zu atomarem Kohlenstoff. Auf der glatten Ni(111)-Fläche wurde diese C_2-Form nicht entdeckt. Beim Hochheizen des bei 15oK adsorbierten C_2H_2 trat bei 4ooK C≡C-Bindungsspaltung ein und es bildeten sich CH-Fragmente, die sich schließlich bei 5ooK in atomaren Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzten. Interessant ist beim Vergleich dieser beiden Flächen, daß das Selektivitätsmuster bezüglich der C_2H_2-Dissoziation durch den Einbau von Stufen vollkommen geändert wird. Bei der gestuften Ni(111)-Fläche tritt bevorzugt C-H-Bindungsspaltung auf, während auf der flachen Ni(111)-Oberfläche unterhalb 5ooK nur C≡C-Bindungsspaltung erfolgt. Ibach's Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß α_2-Acetylen entlang den Stufen bei 14oK ebenfalls partiell oder vollständig dehydriert ist, zumal die Stufenform auf Ibach's Fläche identisch ist mit unserer Stufenrichtung [Zickzack-Linie (siehe Figur 49)]. In kubischen Systemen lassen sich gestufte Flächen mit KdP(11o)-Flächen vergleichen, da beide Flächen Reihen mit niedrig koordinierten Metallatomen besitzen. In der Tat stellt die Stufenfläche bei unserer (s)Pd[8(1oo)x(11o)]-Fläche eine (11o)-Fläche dar /51/. Daher ist es empfehlenswert, sich zunächst das Verhalten von Acetylen auf KdP(11o)-Flächen anzuschauen. Publiziert wurde bisher die Adsorption von C_2H_2 auf Ni(11o) /134/, Cu(11o) /143,144/ und Ag(1oo) /145-148/. Bei allen Systemen wurde im Temperaturbereich zwischen 14oK-17oK die partiell dehydrierte Spezies C_2H nachgewiesen. Auf Cu(11o)

ist diese C_2H-Spezies eine reaktive Zwischenstufe bei der Äthylenbildung aus Acetylen /143/. C_2H wird mit XPS nachgewiesen, aufgrund unterschiedlicher chemischer Verschiebung vom Kohlenstoff. Bei leichter Vorbelegung der Ag(11o)-Fläche mit Sauerstoff tritt die C_2H-Form ebenfalls als stabiles Zwischenprodukt bei der Oxidation von Acetylen zu Wasser und Kohlenstoff auf. Der Nachweis hier erfolgt wiederum mit XPS, mit Titrationsreaktionen /146/ und mit EELS /147/. Demuth schließlich /134/ weist die C_2H-Spezies auf Ni(11o) durch einen Vergleich von theoretisch berechneten mit experimentellen UPS-Daten nach. Er postuliert ein Strukturmodell, bei dem das C_2H-Molekül hochkoordiniert zu den Ni-Atomen in der Mulde der (11o)-Oberfläche plaziert ist.

All diese Daten lassen es vernünftig erscheinen, eine C_2H- oder C_2-Spezies als α_2-Acetylen anzunehmen. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Formen kann mit Hilfe der Austrittsarbeitsmessungen getroffen werden. C_2H erzeugt auf Ag (11o) eine Austrittsarbeitserniedrigung von o.4 eV bei einer Bedeckung von o.5o Monolagen (ML). C_2 dagegen erhöht die Austrittsarbeit um o.4 eV bei einer Bedeckung von o.25 ML /146/. Überträgt man qualitativ diese Ergebnisse von Ag(11o) auf die Vorgänge, die sich entlang der Stufen auf der vorliegenden (s) Pd(1oo)-Fläche abspielen, so kann man jetzt zwischen C_2H und C_2 differenzieren. Figur 149 zeigt, daß sowohl α_1-Acetylen (C_2H_2 auf Terrassen) als auch α_2-Acetylen beide lokal Austrittsarbeitserniedrigungen induzieren, da die Bindungsenergie von adsorbiertem Xenon auf α_1-Acetylen um o.7 eV zu höheren



Figur 155: Maßstabgetreues Modell einer mit a) α-C_2H_2 und b) β-C_2H_2 bedeckten (s) Pd(100)-Oberfläche

Werten verschoben ist, und auf α_2-Acetylen um o.12 eV ebenfalls zu höheren Werten. Wäre α_2-Acetylen als C_2 zu identifizieren, so sollte die Austrittsarbeit im α_2-Bereich lokal ansteigen. Dies würde bedeuten, daß die $5p_{1/2}$-Bindungsenergie von Xe, adsorbiert auf C_2[Xe(s)], abnehmen sollte gegenüber der reinen Fläche (siehe Figur 149). Die experimentellen UPS Ergebnisse zeigen jedoch eindeutig das Gegenteil; Xe(s), adsorbiert auf α_2-Acetylen, erscheint bei höherer Bindungsenergie im UPS-Spektrum.

Aufgrund unserer experimentellen Daten (UPS, $\Delta\Phi$, PAX) und der Literaturdaten interpretieren wir α_2-Acetylen als partiell dehydriertes Acetylenmolekül C_2H, das schon bei 14oK entlang der Stufen vorliegt. Figur 155 zeigt ein maßstabgetreues Modell der Adsorption von α_1- und α_2-Acetylen auf (s)Pd(1oo). Abschließend soll nicht verschwiegen werden, daß im UPS die beiden Spezies C_2H_2 und C_2H praktisch nicht zu unterscheiden sind, da die Zahl der Signale gleich und ihre energetische Positionen ähnlich sind /134,146/. In den UPS-Spektren für verschiedene Bedeckungen von α-Acetylen (Figur 133) ist daher nur die Emission aus α_1-C_2H_2 Orbitalen zu sehen.

Beide α-Acetylene wandeln sich nach einem kurzen Flash bis 4ooK in die ß-Form um. Eingangs wurde bereits erwähnt, daß an Stufen und Terrassen dieselbe ß-Spezies vorliegt, da die lokale Austrittsarbeit an beiden Orten um o.37 eV erniedrigt wird. Winkelaufgelöste UPS-Messungen /149,131/ und EELS-Untersuchungen /15o,151/ bei Pt(111) und Pd(111) zeigen, daß ab 3ooK-4ooK Acetylen auf diesen Flächen als Äthylidin $\geqslant C\text{-}CH_3$ vorliegt.

ß-C_2H_2 kann auch nicht als C_2H identifiziert werden, da die Koadsorptionsexperimente mit Xenon zeigen, daß ß-C_2H_2 und α_2-C_2H_2 (14oK/an den Stufen) unterschiedlicher Natur sein müssen. Die C_2-Spezies kommt ebenfalls nicht in Frage, da C_2 - wie bereits erwähnt - eine Austrittsarbeitserhöhung um o.4 eV induziert /146/, ß-C_2H_2 hingegen denselben Betrag mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Tabelle 158 dokumentiert, daß die verschiedenen Formen von Acetylen bzw. seine Fragmente im adsorbierten Zustand nur schwer im UPS-Spektrum zu differenzieren sind. Charakteristisch hebt sich nur Äthylidin (C_2H_3) von den anderen C_xH_y-Spezies ab. Durch Vergleich unseres ß-C_2H_2 Spektrums mit demjenigen von atomarem Kohlenstoff wird evident, daß ß-C_2H_2 auch nicht atomarer C sein kann, da die beiden Signale bei 7.o eV und 1o.5 eV für das C2p-Niveau zu tief und für das C2s-Niveau zu hoch liegen. Außerdem ergibt atomarer C im adsorbierten Zustand selten eine klare UPS Peakcharakteristik und das Metall d-Band sollte auch nicht signifikant gedämpft werden.

Der thermische Existenzbereich von ß-C_2H_2 beginnt oberhalb 3ooK und endet unterhalb 6ooK. Dies wird belegt durch die Spektren b-e in Figur 138. Nach Hochheizen bis 3ooK liegt noch α-C_2H_2 vor, nach kurzem Flash bis 4ooK hat sich bereits ß-C_2H_2 gebildet. Dieses ß-C_2H_2 verhindert größtenteils die Adsorption von α-C_2H_2 (Spektrum d). Erst nach kurzem Hochheizen bis 6ooK und erneutem Abkühlen auf 14oK wird wieder nennenswert α-C_2H_2 adsorbiert (Spektrum e). Dies zeigt, daß ß-C_2H_2 kurz

unterhalb 6ooK weiter zerfällt in atomaren Wasserstoff und Kohlenstoff, die beide die Readsorption von α-C_2H_2 nicht nennenswert blockieren. Ein ausführlicher Blick in die Literatur zeigt, daß das Hochtemperaturverhalten von Acetylen auf allen bisher untersuchten Metalloberflächen ähnlich ist. Auf KdP(111)-Flächen zersetzt sich Äthylidin bei ca. 45oK zu CH-Fragmenten /151/. Auf KdP(11o)-Flächen bildet sich schon bei tiefen Temperaturen die C_2H-Spezies, die sich oberhalb Raumtemperatur in CH_2- und CH-Fragmente zersetzt, wobei die thermische Stabilität von CH_2 am größten zu sein scheint /134/. Schließlich fragmentiert C_2H_2 auf KdP(1oo)-Flächen oberhalb Raumtemperatur in CH- und CH_2-Bruchstücke, ohne die olefinische - oder die Äthylidin-Form im mittleren Temperaturbereich anzunehmen /13o/. Allen Flächen gemeinsam ist, daß bei ca. 55oK die Zersetzung der CH- und CH_2-Fragmente in atomaren C und H eintritt. All diese Faktoren sprechen dafür, daß ß-C_2H_2 ein vollständig dissoziiertes Acetylen darstellt, also entweder CH oder CH_2. Eine eindeutige Zuordnung kann mit unseren Daten alleine nicht getroffen werden. Mit Hochtemperatur EELS Messungen sollte diese Zuordnung möglich sein.

In der Tat unterstützen neueste Messungen von Bertolini und Tardy /155/ unser Modell. Ihre EELS Messungen von C_2H_2 auf einer glatten, ungestuften Pd(1oo)-Fläche zeigen, daß bei 4ooK-5ooK π-gebundenes Acetylen restlos in CH-Fragmente dissoziiert. Diese CH Spezies ($\hat{=}$ ß-C_2H_2) zeichnet sich durch 2 Signale bei 375 meV (C-H Streckschwingung) und bei 9o meV (C-H Pendelschwingung) aus. Acetylenfragmentierung in CH_2-

Bruchstücke wurde von diesen Autoren nicht festgestellt. In diesem Fall sollten im EELS Spektrum aufgrund der zusätzlichen CH_2-Deformationsschwingungen andere Signale beobachtet werden /132/.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Im Temperaturbereich von 6oK-6ooK liegen auf einer gestuften Pd(1oo)-Oberfläche 4 verschiedene Formen von adsorbiertem Acetylen vor. Bei 6oK und hohen Dosen wird eine mehrere Ångström dicke Schicht von kondensiertem Acetylen erzeugt. Bei 14oK liegt auf den Terrassen π-gebunden, "acetylenisches" $C_2H_2(\alpha_1)$ vor mit der auf Seite 152 beschriebenen Adsorptionsgeometrie. Ebenfalls bei 14oK existiert entlang der Stufen eine partielle dehydrierte α_2-Acetylen-Spezies (C_2H). Die α_1-Form ist thermisch stabil bis knapp 4ooK. Bei dieser Temperatur erfolgt Umwandlung in die ß-Form, die gleichermaßen an den Stufen und auf den Terrassen vorliegt. Die ß-Spezies ist keinesfalls C_2H oder C_2 sondern CH. Ab 55oK zersetzt sich dann diese ß-Form vollständig in atomaren Kohlenstoff bzw. Wasserstoff.

5.2.3.2 Trimerisierung von Acetylen zu Benzol

Die hier vogelegten UPS, $\Delta\varphi$ und TDS Ergebnisse weisen darauf hin, daß bei 14oK Probentemperatur und hohen Dosen an Acetylen die Bildung von Benzol aus Acetylen im adsorbiertem Zustand heraus auf der gestuften Pd(1oo)-Oberfläche nicht eintritt. Damit kann die seinerzeit aufgestellte Vermutung /118/, daß diese Trimerisierungsreaktion eine "strukturempfindliche"

katalytische Reaktion darstellt, bestärkt werden. Der plausible Reaktionsmechanismus für diese Cyclisierung auf Pd(111) postuliert /144/, daß das Benzol aus einer Schicht von "di σ/π " gebundenem Acetylen heraus gebildet wird und nur sehr schwach an die Oberfläche gebunden ist.

Andere Acetylen-Spezies (z.B. Äthylidin $\equiv C\text{-}CH_3$ oder Vinyliden $=C=CH_2$) inhibieren die Benzolbildung /144/. Auch die verschiedenen Acetylen-Spezies auf der gestuften Pd(1oo)-Fläche, π-gebundenes Acetylen (α_1), C_2H (α_2) und CH (ß) cyclisieren nicht zu Benzol. Sesselmann /144/ adsorbierte unter identischen Bedingungen Acetylen auf Cu(11o) und stellte fest, daß die Benzolbildung auf dieser Fläche um 3 Größenordnungen schlechter als auf Pd(111) abläuft. Bertolini und Tardy /155/ beobachteten auf einer glatten, ungestuften Pd(1oo)-Fläche nach Acetylen Adsorption bei 2ooK mit EELS keine Anzeichen für Benzolbildung.

Muetterties /119/ fand durch vergleichende Adsorption von C_2H_2 bei 15oK auf Pd(1oo) -, Pd(11o)- und Pd(111)-Oberflächen, daß auf Pd(111) die Trimerisierung zu Benzol weitaus am effektivsten abläuft. Sogar Propin trimerisiert auf dieser Fläche zu Mesitylen. Auf Pd(11o) und Pd(1oo) läuft die Cyclotrimerisierung wesentlich schlechter ab. Abweichend von unseren und Bertolini's Befunden stellte Muetterties /119/ auf der glatten, ungestuften Pd(1oo)-Fläche schwache Benzolbildung aus Acetylen fest. Diese Benzolbildung ist bei ihm allerdings so gering, daß Benzol nicht mit TDS nachgewiesen werden kann, sondern nur indirekt durch Verdrängungsreaktionen mit $P(CH_3)_3$ bei 3ooK.

Dieser Nachweis der Benzolbildung aus Acetylen erscheint jedoch nicht überzeugend, da der Ort der Verdrängung nicht notwendigerweise die Probenoberfläche sein muß. All diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß die Bildung von Benzol aus Acetylen nur über die olefinische, also die "di σ/π " gebundene Spezies möglich ist. Diese Form wiederum ist streng an die Dreifachkoordination von KdP(111)-Oberflächen gebunden. Damit wird verständlich, warum auf anderen Oberflächen bisher keine vergleichbaren Benzolausbeuten durch Acetylentrimerisierung erzielt wurden. Selbstverständlich muß man auch im richtigen Temperaturbereich arbeiten, um Acetylen zu trimerisieren. Bei der C_2H_2-Adsorption auf Pt(111) bei 3ooK wurde keine Benzolbildung festgestellt /157/, da bei Raumtemperatur auf dieser Fläche die "di σ/π " gebundene Acetylen-Form bereits zerfallen ist /14o, 149/. Auf der Ni(111)-Oberfläche ist die "di σ/π " gebundene Form bis 4ooK stabil /121,14o/, daher wird auch C_2H_2-Trimerisierung beobachtet /12o/.

Abschließend sei auf ein interessantes Randergebnis unserer Untersuchungen bezüglich der Acetylentrimerisierung hingewiesen. Bei der Dosierung von Acetylen im C_2H_2-Partialdruckbereich zwischen $1x1o^{-8}$ Torr C_2H_2 und $5x1o^{-6}$ Torr C_2H_2 (z.B. 3ooL C_2H_2=3oo sec$\cdot 1x1o^{-6}$ Torr C_2H_2), und einer Temperatur der Probe unter 9oK, konnten während der C_2H_2 Dosierung Spuren von Benzol im Massenspektrometer (Masse 78) und folglich auch nach Dosierung im UPS Spektrum detektiert werden. Die Erklärung für dieses Phänomen ergab sich durch die Analyse von gewissenhaft durchgeführten Kontrollexperimenten:

Die Erniedrigung der Probentemperatur geschieht durch Verminderung der internen Heizung im Kaltkopf (siehe Kapitel 2.2.4), wobei zwischen Probe und Kaltkopf eine Temperaturdifferenz von 3o-4oK herrscht. Um also Probentemperaturen <9oK zu erzielen, muß die Temperatur des Kaltkopfes auf ~ 5oK gesenkt werden, wobei im oben erwähnten Druckbereich auf den "riesigen" kalten Flächen des Kaltkopfes die Kondensation von Acetylen eintritt. Innerhalb dieses Kondensats wird aus dem Acetylen spontan Benzol gebildet. Die Korrelation zwischen Benzolbildungsrate und Kaltkopftemperatur (C_2H_2-Partialdruck) bei konstantem C_2H_2-Partialdruck (konstante Kaltkopftemperatur) zeigt Tabelle 165a) und b). Über den Mechanismus dieser Benzolbildung kann an dieser Stelle natürlich keine Aussage gemacht werden. Es soll nur darauf hingewiesen werden, daß Acetylen als kondensierte Multischicht auf jedem Substrat (Einkristall, Kaltkopf etc.) gebildet wird, wenn die Temperatur des Substrats tief genug ist.

5.2.3.3 Korrelation zwischen Xe-Bindungsenergie und Austrittsarbeit des Substrates

Das Prinzip der Konstanz der Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie, bezogen auf das Vakuum-Niveau (E_B^V=konst.), wie sie für verschiedene Metalle gilt /15,51,73,159,195,2o5/, wurde in dieser Arbeit bereits für die Xe-Multischichtadsorption auf (s)Pd(1oo) gezeigt (Kapitel 4.2.4, Figur 79). Diese Substratunabhängigkeit der Xe-Bindungsenergien (E_B^V) wird jetzt auch durch Xe-Koadsorp-

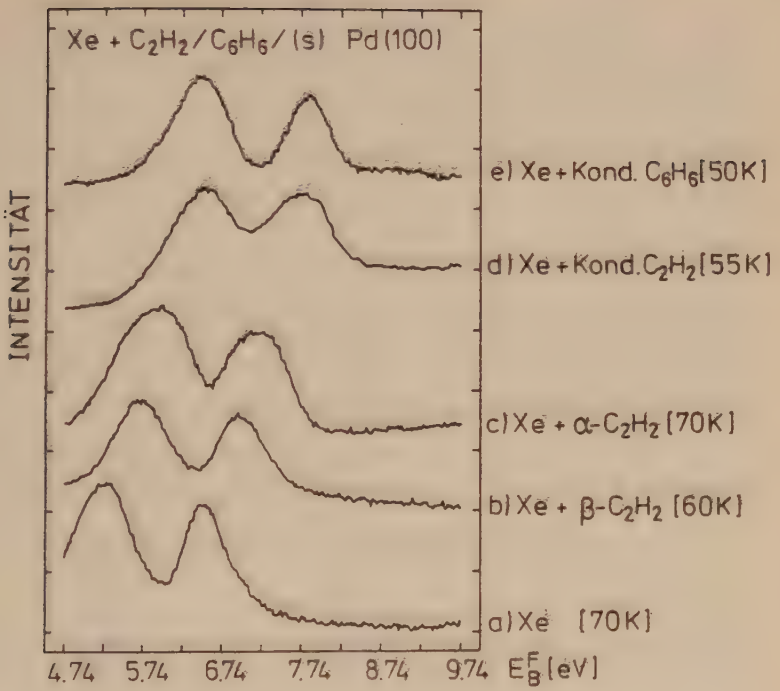
Probentemperatur	Kaltkopftemperatur	Benzolanteil während C_2H_2-Zugabe (ermittelt über Massenspektrometer)
3ooK	3ooK	——
13oK	78K	——
1ooK	6oK	<o.5%
86K	46K	~ 1%
6oK	3oK	~ 2%

Tabelle 165a: Korrelation zwischen Kaltkopftemperatur und Benzolbildung bei einem C_2H_2-Partialdruck von $5x1o^{-6}$ Torr.

C_2H_2-Partialdruck [Torr]	Benzolanteil während C_2H_2-Zugabe (ermittelt über Massenspektrometer)
$1x1o^{-9}$	——
$1x1o^{-8}$	<o.1%
$1x1o^{-7}$	<o.3%
$1x1o^{-6}$	~o.9%
$5x1o^{-6}$	~ 2 %

Tabelle 165b: Korrelation zwischen C_2H_2-Partialdruck und Benzolbildung bei einer Kaltkopftemperatur von 3oK.

tion mit den diversen Kohlenwasserstoff-Spezies dokumentiert. Figur 167 zeigt auf der gespreizten Energieskala Xenon, adsorbiert auf den verschiedenen Acetylen-Formen und auf Benzol. Die Position der Xe $5p_{3/2,1/2}$-Signale ist streng von der jeweiligen Unterlage abhängig. Die gemessenen Verschiebungen in der Xe-Bindungsenergie, bezogen auf das Fermi-Niveau, können vollständig erklärt werden durch Austrittsarbeitsänderungen des Substrates, auf dem die Kohlenwasserstoff-Adsorption stattfindet. Figur 168 zeigt die $5p_{1/2}$-Bindungsenergie von Xenon, adsorbiert auf Terrassen, korreliert mit der Austrittsarbeit φ der jeweiligen Unterlage: Die Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie, bezogen auf das Vakuum-Niveau, ist konstant, unabhängig vom Substrat, auf dem die Adsorption eintritt. Die Bindungsenergie bei beginnender Adsorption von Xenon auf den Terrassen der sauberen Pd(s)[8(1oo)x(11o)]-Oberfläche beträgt 6.58 eV. Die makroskopisch gemessene Austrittsarbeit des reinen Substrates ist 5.55 eV; dies ergibt 12.13 eV für die Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie, bezogen auf das Vakuum-Niveau. Dasselbe Ergebnis erhält man, wenn man die Bindungsenergie von Xenon, adsorbiert wiederum auf den Terrassen der mit ß-C_2H_2 vorbelegten Fläche zum φ-Wert des ß-C_2H_2/Pd(1oo) Substrates addiert (12.1o eV). Addiert man die $5p_{1/2}$-Bindungsenergie von Xenon, adsorbiert auf den Terrassen der mit α-C_2H_2 vorbelegten Fläche zur Austrittsarbeit dieses Systems, so ist die Summe ebenfalls 12.o3 eV. Erzeugt man eine kondensierte Multischicht von Acetylen, so beträgt die Austrittsarbeit des Substrates nur noch 4.35 eV. Die Xe-Bindungsenergie auf dem kondensierten Acetylen ist E_B^F



Figur 167: UPS He I Differenzspektren (zum jeweiligen C_xH_y Untergrund) von Xenon, adsorbiert auf den verschiedenen Kohlenwasserstoffspezies:

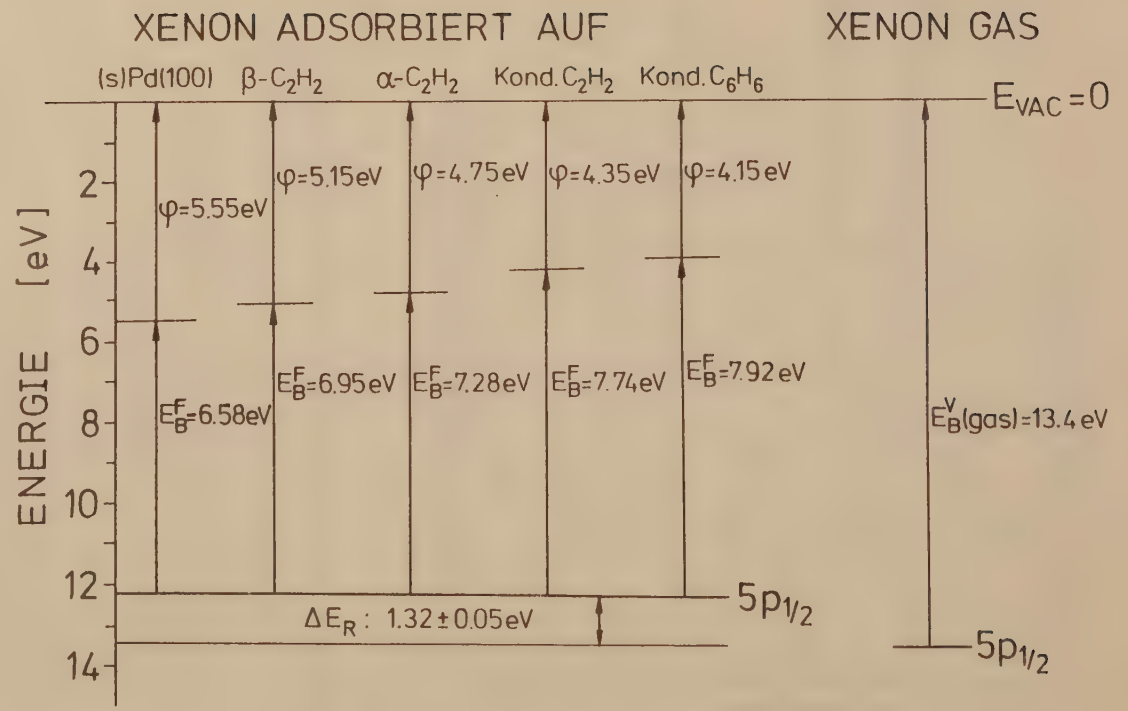
a) Xenon auf der reinen (s)Pd(1oo)-Fläche

b) Xenon auf 1 Monolage ß-C_2H_2

c) Xenon auf 1 Monolage α-C_2H_2

d) Xenon auf kond. C_2H_2

e) Xenon auf kond. C_6H_6



Figur 168: Korrelation zwischen Austrittsarbeit des mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen vorbelegten Substrates und Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie.Angegeben sind E_B^F Xe $5p_{1/2}$-Werte für Xenon adsorbiert auf Terrassen. Beachte: $E_B^V = \varphi + E_B^F$=konstant in allen Fällen. Die Abweichung von E_B^V vom Gasphasenwert um ΔE_R = 1.32±o.o5 eV wird auf extraato-

= 7.74 eV. Auch hier bleibt E_B^V = 12.o9 eV konstant.
Nach Kondensation von Benzol wird die Austrittsarbeit des Substrates weiter erniedrigt (φ=4.15eV). Xenon, adsorbiert auf kondensiertem Benzol hat eine anfängliche Bindungsenergie von E_B^F = 7.92 eV. Damit beträgt E_B^V = 12.o7 eV.

Hiermit wird zum erstenmal gezeigt, daß die Substratunabhängigkeit der Xenon $5p_{1/2}$-Bindungsenergie, bezogen auf das Vakuum-Niveau (E_B^V), auch auf koadsorbierte Kohlenwasserstoff-Moleküle anwendbar ist. Die unterschiedlichen Bindungsenergien (bezogen auf das Fermi-Niveau, E_B^F) spiegeln sich direkt wieder in den Austrittsarbeitsdifferenzen zwischen den verschiedenen Substraten (sauberes Metall und Kohlenwasserstoffe).

5.3 Der lokale katalytische Effekt der Stufenplätze

An zwei Beispielen wurde demonstriert, daß die Photoemissionsabgeleiteten elektronischen Bindungsenergien von adsorbierten Xe-Atomen sehr empfindlich bezüglich der lokalen Austrittsarbeit φ_{loc} von metallischen Stufen- und Terrassenplätzen sind. Mit Hilfe von PAX wird festgestellt, daß die lokale Austrittsarbeit an Stufen auf einer Pd(1oo) um o.3 eV, auf einer Pt(111) sogar um knapp 1 eV niedriger ist, als die Austrittsarbeit auf den entsprechenden flachen Bereichen. Diese niedrigere Austrittsarbeit an den Stufen bewirkt eine drastische Erniedrigung der Barriere für elektronischen Ladungstransfer ("charge transfer") vom Metall zum Adsorbat. An den Stufen von (s) Pt(111) führt dieser Ladungsübertritt zur Besetzung der

antibindenden Sauerstoff πg- und σ_u-Orbitale und damit zur Dissoziation des O_2-Moleküls in atomaren Sauerstoff entlang der Stufen bei tiefen Temperaturen (1ooK). An den Stufen von (s)Pd(1oo) ist die "charge transfer" Barriere nicht ganz so stark abgesenkt wie auf (s)Pt(111). Dieser geringere Ladungsübertritt vom Metall zum adsorbierten Acetylen-Molekül entlang der Pd-Stufen führt daher nur zu einer Dissoziation der C-H-Einfachbindung. Die C≡C Dreifachbindung wird nicht aufgebrochen, es liegt damit bei tiefen Temperaturen (14oK) ein partiell dehydriertes Acetylen-Molekül (C_2H) entlang der Stufen vor.

Hiermit wird gezeigt, daß der katalytische Effekt von gestuften Flächen /1o5/ eindeutig lokal auf die Stufenplätze zurückzuführen ist. Ibach's Vermutung, daß die Aktivitätssteigerung von gestuften Flächen nicht-lokaler Natur ist /117,249/, wird damit widerlegt.

6. Die Topographie kaltpräparierter Silberfilme: Aufklärung der Natur von SERS aktiven Adsorptionsplätzen

6.1 Vorbemerkung

Über oberflächenverstärkte Ramanstreuung (surface enhanced Raman scattering: SERS) wurde erstmals vor knapp 1o Jahren berichtet: Nach Adsorption an einer Silberelektrode zeigte Pyridin einen um mehrere Größenordnungen erhöhten Wirkungsquerschnitt für Ramananregung als in der Gasphase. Diese Beobachtung von Fleischmann et al. /161/ wurde aber erst 3 Jahre später von Creighton und Albrecht /162/ als wirklich neuer Effekt erkannt. Damit eröffnete sich die Möglichkeit zu vibrationsspektroskopischen Untersuchungen adsorbierter Moleküle im Submonolagenbereich mit Hilfe des Raman-Effektes, die sich ohne Verstärkung wegen der geringen Signalintensität als äußerst schwierig darstellen. Die Verstärkung der Raman-Intensität ("enhancement") adsorbierter Moleküle kann bis zu 6 Größenordnungen erreichen. Die Bedingungen, unter denen SERS bisher beobachtet wurde, sind recht vielfältig. Neben der Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörper, wie sie an Elektrodenoberflächen vorliegt, werden vor allem in letzter Zeit viele SERS-Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Grenzfläche Gas/Festkörper beschäftigen (UHV oder HV). Einen aktuellen Überblick über den Stand von SERS vermitteln die Übersichtswerke von Otto /164,166/, Dornhaus /165/ und v.a. die Arbeit von Pockrand /163/. Experimentelle Einzelheiten bezüglich der Anwendung von SERS im Ultrahochvakuum bietet ebenfalls eine

Veröffentlichung von Pockrand /167/.
Die inelastisch gestreute Intensität I_{Raman} für ein adsorbiertes Molekül kann wie folgt ausgedrückt werden /163/:

$$I_{Raman} \sim \omega_s^4 \cdot / \alpha /^2 \cdot E^4 \qquad \text{(Gl. 172)}$$

ω_s: Stokes Frequenz
E : elektrische Feldstärke (enthält Beiträge des Feldes der einfallenden Strahlung und des Feldes am Adsorptionsplatz).
α : Polarisierbarkeit (Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenhülle).

Genauer gesagt, beschreibt α die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls bei einer Normal-Schwingung.

Um I_{Raman} erheblich zu steigern, kann man entweder auf α oder E einwirken, da ω_s fest vorgegeben ist. Demzufolge wird in der Literatur zwischen dem klassischen Mechanismus ("classical enhancement"), der manchmal auch elektromagnetischer Mechanismus genannt wird, und dem chemischen Mechanismus ("chemical enhancement"), bisweilen auch "Adatom-Modell" genannt, unterschieden. Der chemische Mechanismus erfordert direkten engen Kontakt zwischen der Oberflächenrauhigkeit des Metalls, den sogenannten "SERS aktiven Plätzen" und dem betreffenden Molekül, d.h. es muß Chemisorption eintreten. Bei dieser Chemisorption an den "SERS aktiven Plätzen" kann eine derartige Verbrei-

6. Die Topographie kaltpräparierter Silberfilme: Aufklärung der Natur von SERS aktiven Adsorptionsplätzen

6.1 Vorbemerkung

Über oberflächenverstärkte Ramanstreuung (surface enhanced Raman scattering: SERS) wurde erstmals vor knapp 1o Jahren berichtet: Nach Adsorption an einer Silberelektrode zeigte Pyridin einen um mehrere Größenordnungen erhöhten Wirkungsquerschnitt für Ramananregung als in der Gasphase. Diese Beobachtung von Fleischmann et al. /161/ wurde aber erst 3 Jahre später von Creighton und Albrecht /162/ als wirklich neuer Effekt erkannt. Damit eröffnete sich die Möglichkeit zu vibrationsspektroskopischen Untersuchungen adsorbierter Moleküle im Submonolagenbereich mit Hilfe des Raman-Effektes, die sich ohne Verstärkung wegen der geringen Signalintensität als äußerst schwierig darstellen. Die Verstärkung der Raman-Intensität ("enhancement") adsorbierter Moleküle kann bis zu 6 Größenordnungen erreichen. Die Bedingungen, unter denen SERS bisher beobachtet wurde, sind recht vielfältig. Neben der Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörper, wie sie an Elektrodenoberflächen vorliegt, werden vor allem in letzter Zeit viele SERS-Arbeiten veröffentlicht, die sich mit der Grenzfläche Gas/Festkörper beschäftigen (UHV oder HV). Einen aktuellen Überblick über den Stand von SERS vermitteln die Übersichtswerke von Otto /164,166/, Dornhaus /165/ und v.a. die Arbeit von Pockrand /163/. Experimentelle Einzelheiten bezüglich der Anwendung von SERS im Ultrahochvakuum bietet ebenfalls eine

Veröffentlichung von Pockrand /167/.
Die inelastisch gestreute Intensität I_{Raman} für ein adsorbiertes Molekül kann wie folgt ausgedrückt werden /163/:

$$I_{Raman} \sim \omega_s^4 \cdot / \alpha /^2 \cdot E^4 \qquad \text{(Gl. 172)}$$

ω_s: Stokes Frequenz
E : elektrische Feldstärke (enthält Beiträge des Feldes der einfallenden Strahlung und des Feldes am Adsorptionsplatz).
α : Polarisierbarkeit (Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenhülle).

Genauer gesagt, beschreibt α die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls bei einer Normal-Schwingung.

Um I_{Raman} erheblich zu steigern, kann man entweder auf α oder E einwirken, da ω_s fest vorgegeben ist. Demzufolge wird in der Literatur zwischen dem klassischen Mechanismus ("classical enhancement"), der manchmal auch elektromagnetischer Mechanismus genannt wird, und dem chemischen Mechanismus ("chemical enhancement"), bisweilen auch "Adatom-Modell" genannt, unterschieden. Der chemische Mechanismus erfordert direkten engen Kontakt zwischen der Oberflächenrauhigkeit des Metalls, den sogenannten "SERS aktiven Plätzen" und dem betreffenden Molekül, d.h. es muß Chemisorption eintreten. Bei dieser Chemisorption an den "SERS aktiven Plätzen" kann eine derartige Verbrei-

terung und Verschiebung der Molekülorbitale des Adsorbates eintreten, daß resonante "charge transfer" (CT) Übergänge vom Metall in bisher unbesetzte Orbitale des Adsorbates möglich werden, ähnlich wie beim Resonanz-Raman-Effekt /169/. Durch Bildung von Elektron-Loch-Paaren im Metall in der Nähe der "SERS aktiven Plätze", charge transfer zum Adsorbat, anschliessende Schwingungsanregung des Adsorbates und abschließende strahlende Rekombination des Elektrons mit dem Loch kann der chemische Mechanismus ebenfalls erklärt werden /165/. Er ist in jedem Fall streng lokal. Beim elektromagnetischen Mechanismus wirken die Oberflächenrauhigkeiten als "Antennen" bezüglich der einfallenden Strahlung. Es kommt zu Ladungsdichteschwankungen im Metall, sogenannten Plasmonen, die langreichweitig überlappen und damit Feldverstärkungen hervorrufen können /191/. Bisher ist ungeklärt, welchen Beitrag die beiden Mechanismen zur Verstärkung der Raman-Intensität adsorbierter Moleküle haben.

Als SERS aktive Substrate, sowohl in der Elektrodenchemie als auch im UHV wurden bisher stark reflektierende Metalle wie z.B. Gold, Kupfer, besonders oft Silber aber auch Alkali-Metalle wie Lithium, Natrium und Kalium identifiziert. Die SERS Aktivität anderer Metalle z.B. Aluminium, Quecksilber, Kadmium, Palladium, Platin, Titan und Nickel muß kritisch betrachtet werden, da die Ergebnisse entweder nicht reproduzierbar sind oder durch gewöhnliche Ramanstreuung erklärt werden können /163/. Als SERS aktive Adsorbate wurden bisher mehr als 7o anorganische und organische Moleküle verwendet /165/. Neben

dem Standardmolekül Pyridin, das am häufigsten in der Elektrochemie und im UHV eingesetzt wird, zeigen SERS Aktivität so verschiedene Moleküle wie Wasser [adsorbiert auf kalten Ag-Filmen /184/, adsorbiert auf Ag- oder Cu-Elektroden /185/], Kohlenmonoxid [adsorbiert auf kalten Ag-Filmen /181, 186/], Cyanid [adsorbiert auf Ag-Elektroden /187/], Isonicotinsäure und Benzoesäure [adsorbiert auf Ag-Inseln /188/], Acetylen [adsorbiert auf kalten Ag-Filmen /189/] und Benzol [adsorbiert auf gewellten Ag-Filmen /19o/]. Gesättigte organische Moleküle wie Methan, Äthan und Äther zeigen bisher auf keinem Substrat oberflächenverstärkte Ramanstreuung /165/.

Pyridin besitzt eine planare Struktur mit C_{2v} Symmetrie. Das Molekül hat 27 fundamentale Schwingungsmoden, wovon 19 planar und 8 nicht planar sind /169/. Fast alle Schwingungen sind Raman aktiv, wobei die planare symmetrische und asymmetrische Ringschwingung bei 992 cm^{-1} bzw. 1o3o cm^{-1} besonders stark ausgeprägt sind. Dies ist der Grund, warum Pyridin gerne als "Sondenmolekül" zur Detektion der oberflächenverstärkten Ramanstreuung eingesetzt wird.

Tabelle 175 zeigt repräsentative SERS aktive Systeme (Adsorbat: Pyridin, Substrat: Silber) im Gebiet der Elektrodenchemie und im UHV. Der Zusammenhang zwischen der Topographie der einzelnen Silber-Oberflächen und der Verstärkung des Pyridin Signals ist evident, da die Raman-Verstärkung eng mit der Oberflächenrauhigkeit gekoppelt ist. Es besteht heute allgemeine Übereinstimmung darüber, daß Rauhigkeit der betreffenden Substratoberfläche eine notwendige Bedingung für SERS ist. Keine Überein-

System	Raman-Verstärkung	Bedingungen	Rauhigkeit	Literatur
PY/Ag(111)	———— *	UHV	keine	/17o/
PY(s)Ag(111)	———— *	UHV	Atomare Stufen	/17o/
PY/Ag(111)	———— *	UHV	keine	/183a+b/
PY/Ag(11o)	———— *	UHV	keine	/183a/
PY/Ag(1oo)	———— *	UHV	keine	/182/
PY/gewellte Ag(111)Oberfläche	$1o^4$	UHV	Period.Wellung (Amplitude 5oo-1ooo Å)	/171+172/
PY/Ag/Pt-Elektrode	$1o^4$	Luft (Elektrochemie)	Ag-Adatome	/173/
PY/Ag(1oo)+ J_2+hγ	$1o^4$-$1o^5$	UHV	Ag-Kügelchen Ø 25o-5oo Å	/174/
PY/Ag/sputt.Si	$1o^4$	UHV	Ag-Kügelchen Ø 25o-5oo Å	/175/
PY/Ag(poly)	$1o^3$	UHV	Ag-Kügelchen Ø 2ooÅ, voneinander separiert durch Ag-Plateaus (Ø 2ooo A	/176/
Py/Cl^- SCN^- Tl/Ag-Elektrode	$1o^3$	Luft (Elektrochemie)	3%Defekte auf Elektrodenoberfläche	/177/
PY/Ag(1oo)+CN^-	$1o^4$	Luft (Elektrochemie)	Teilchen mit 5oo Å Ø	/17o/
Py/Ag/Glas	$1o^4$	HV	Ag-Halbkugeln, Dicke 3oo Å, Ø 1ooo Å	/251/
PY/Ag/Quarz	$1o^4$-$1o^5$	UHV	Ag-Inseln,Dicke 1oo Å,Ø ~ 1ooo Å	/178+18o/
PY/Ag/Saphir	$1o^4$	UHV	Ag-Inseln,Dicke 9o Å,Ø ~ 1ooo Å	/179/
PY/Kalter Ag-Film	$1o^6$	UHV	Stufen,KinKen, Adatome"Korallenriffstruktur"	/181/

Tabelle 175: Exemplarische Auswahl von SERS aktiven Systemen im UHV und in der Elektrochemie. * Die Raman-Verstärkung bezieht sich auf den Pyridin-Submonolagenbereich.

stimmung existiert jedoch bisher über die Art und die Größenordnung der Rauhigkeit. Rauhigkeiten im Bereich zwischen 5 Å - 1oo Å, hervorgerufen durch atomare Defekte wie Stufen, Kinken, Adatome und Cluster von Adatomen werden heute ebenso ernsthaft diskutiert wie makroskopische Defekte im Bereich 1oo Å - 2oo Å, z.B. Unebenheiten der Oberfläche, Korallenriffstrukturen, Korngrenzen und ähnliche dreidimensionale Defekte /164/.

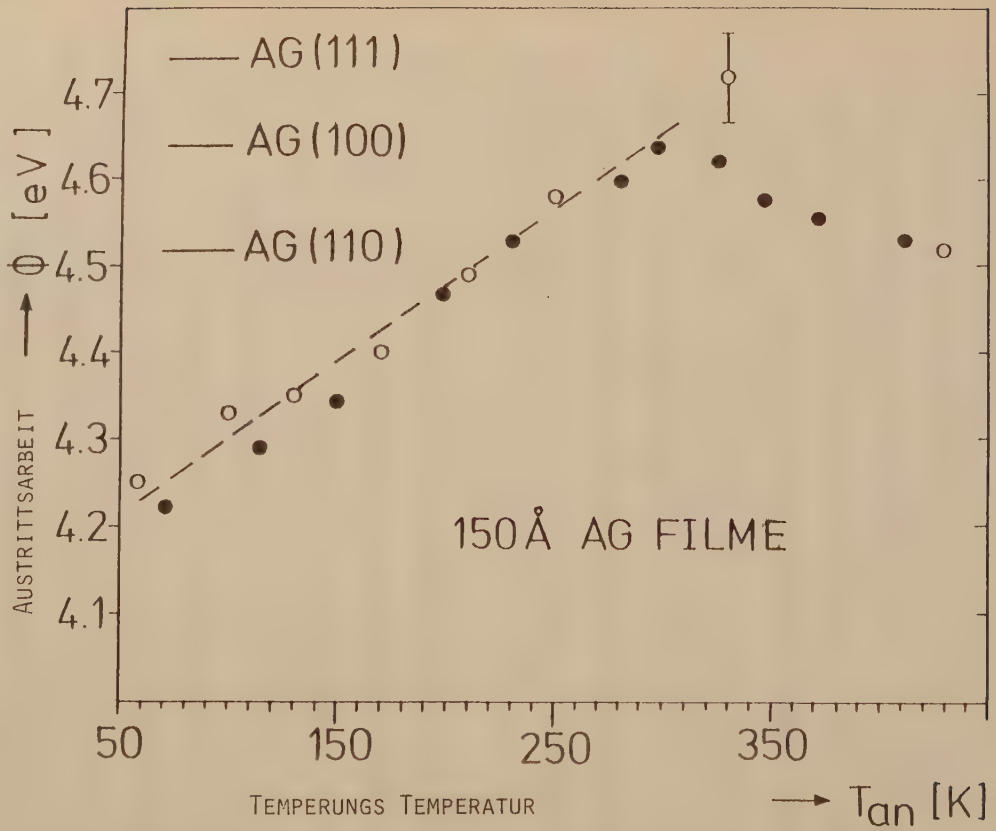
Bei sorgfältiger Durchsicht der Literatur stellt man fest, daß die Raman-Verstärkung adsorbierter Moleküle (v.a. Pyridin) bei kalt präparierten (T < 2ooK) Metallfilmen (speziell Silber) besonders intensiv ist (bis zu $1o^6$! siehe Tabelle 175). Dies läßt vermuten, daß auf kalt präparierten Metallfilmen eine besondere Art von Rauhigkeit vorliegt, die für den enormen Raman-Verstärkungsfaktor verantwortlich ist. Aus diesem Grunde werden in den folgenden Abschnitten die bei tiefen Temperaturen (T < 2ooK) hergestellten Silberfilme zunächst mit der Oberflächensonde Xenon näher untersucht, um Aufschluß über den Charakter der "SERS aktiven Plätze" bei kalten Silberfilmen zu erhalten. Die Ergebnisse der Xenon-Adsorption führen zu einem Strukturmodell für die Topographie der Ag-Filme, das anschliessend durch die Adsorption des "SERS Standardmoleküls" Pyridin getestet wird. Diese Ergebnisse, sowie abschließende Koadsorptionsexperimente von Xenon und Pyridin und aktuelle Rechnungen von Garcia /11/, führen zu einem überzeugenden Strukturmodell der "SERS aktiven Plätze" bei kalten Metallfilmen.

6.2 Experimentelle Ergebnisse

6.2.1 Reine Silberfilme

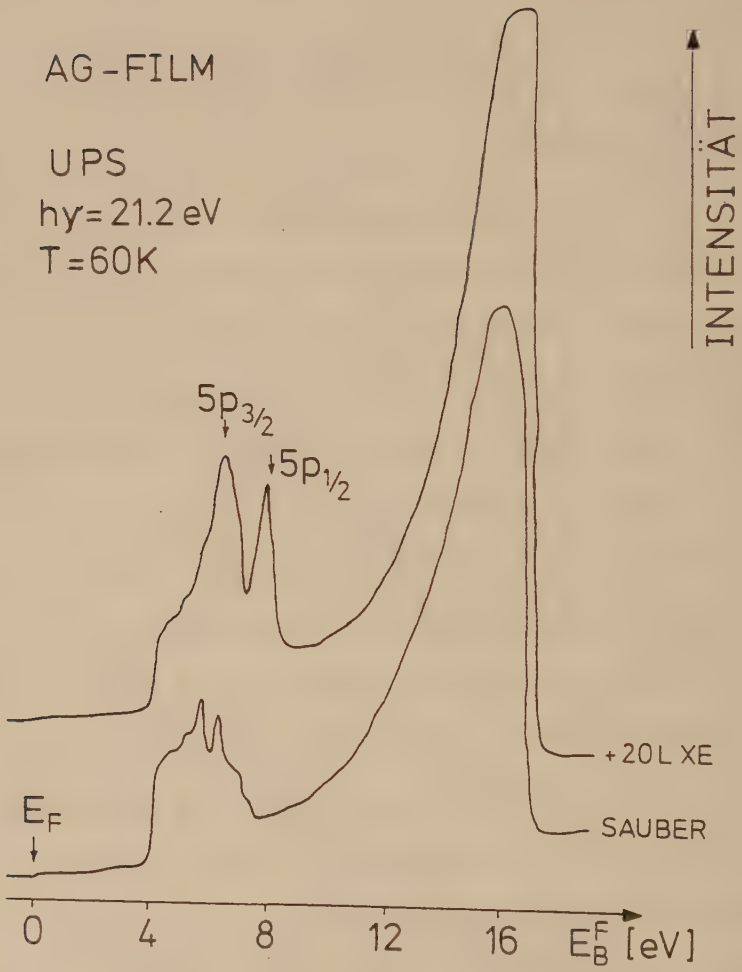
Die genaue Präparation der Ag-Filme sowie deren Dickenbestimmung mittels AES wurde bereits in Abschnitt 2.2.5.1.2 besprochen. In den meisten Fällen betrug die Dicke der jeweiligen Ag-Filme (d_{Ag}) 150Å. Abweichungen hiervon werden explizit erwähnt. Temperungstemperaturen der einzelnen Filme werden in den folgenden Figuren mit T_{an} abgekürzt. Mit T_{ad} werden die verschiedenen Adsorptionstemperaturen von Xenon und Pyridin auf den diversen Filmen bezeichnet. Nach Einbau einer konusförmigen Abschirmung vor dem Quadrupol-Massenspektrometer (Figur 21) und eines "by-pass" zur Turbomolekularpumpe konnte die Auflösung der Xe- und Py-TDS Spektren erheblich verbessert werden.

Figur 178 zeigt die Abhängigkeit der makroskopisch gemessenen Austrittsarbeit der sauberen Ag-Filme von der Temperungstemperatur. Das kontinuierliche Ansteigen der Austrittsarbeit mit zunehmender Temperatur befindet sich in Übereinstimmung mit dem Verhalten von anderen aufgedampften Metallfilmen /196/. Die große Oberflächenrauhigkeit der Filme bei tiefen Temperaturen ist gemäß dem Smoluchowski Effekt /200/ die Ursache für ihre niedrige Austrittsarbeit. Tempert man bei höheren Temperaturen, so werden die Rauhigkeiten ausgeheilt und die makroskopische Austrittsarbeit nimmt zu. Für Tieftemperatur-Filme von Silber findet man φ-Werte von 4.28 eV /197/ und 4.26 eV



Figur 178: Die Abhängigkeit der Austrittsarbeit der reinen Ag-Filme von der Temperungstemperatur; zum Vergleich sind die Austrittsarbeiten der 3 niedrigindizierten Ag-Einkristalle /198/ eingetragen.

/198/ in guter Übereinstimmung mit unserem Wert (4.24eV). Ein bei 33o K getemperter Ag-Film besitzt eine Austrittsarbeit von φ =4.72 eV. Ag(111) besitzt eine identische Austrittsarbeit von φ = 4.74 $\pm$ o.o2 eV /199/. Diese Übereinstimmung ist nicht überraschend, da schon seit geraumer Zeit bekannt ist, daß Ag-Filme - präpariert oder getempert bei 3ooK - aus großflächigen Kristalliten von KdP(111) Ebenen bestehen, die parallel zur Substratoberfläche angeordnet sind /2o2,2o3/. Im vorliegenden Fall nimmt nach Tempern der Ag-Filme bei Temperaturen oberhalb 33oK die Austrittsarbeit reproduzierbar wieder ab, bis sie einen Wert von 4.52 eV für 43oK erreicht. Dieses Ergebnis wird mit Strukturumwandlungen innerhalb der Ag-Filme bei Erhöhung der Temperatur über 3ooK verknüpft. In der Tat beobachtete Sanders beim Tempern eines Ag-Films auf Glas im Temperaturbereich oberhalb Raumtemperatur eine Umwandlung von (111) Domänen in (1oo) und (11o) Bereiche /2o2/. Daher nimmt die Austrittsarbeit bei Erhöhung der Temperatur wieder ab. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, daß die eingetragenen Meßpunkte in Figur 178 Gleichgewichtswerten entsprechen, die nach einer Temperungsdauer von 1o Minuten erhalten wurden. Die Austrittsarbeit des Ag-Filmes zeigte keine Änderung mehr, wenn 3o Minuten bei einer vorgegebenen Temperatur getempert wurde. Kürzlich berichteten Eickmans et al. /2o1/, daß die Austrittsarbeit von sauberen Ag-Filmen (φ =4.4$\pm$o.1eV) unabhängig von der Temperatur ist. Dieses Ergebnis befindet sich in offenkundigem Widerspruch zu unserem Resultat und zu allen anderen verfügbaren Daten über die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von Metallfilmen von der Temperungstemperatur /196,2o2,2o3,256/.



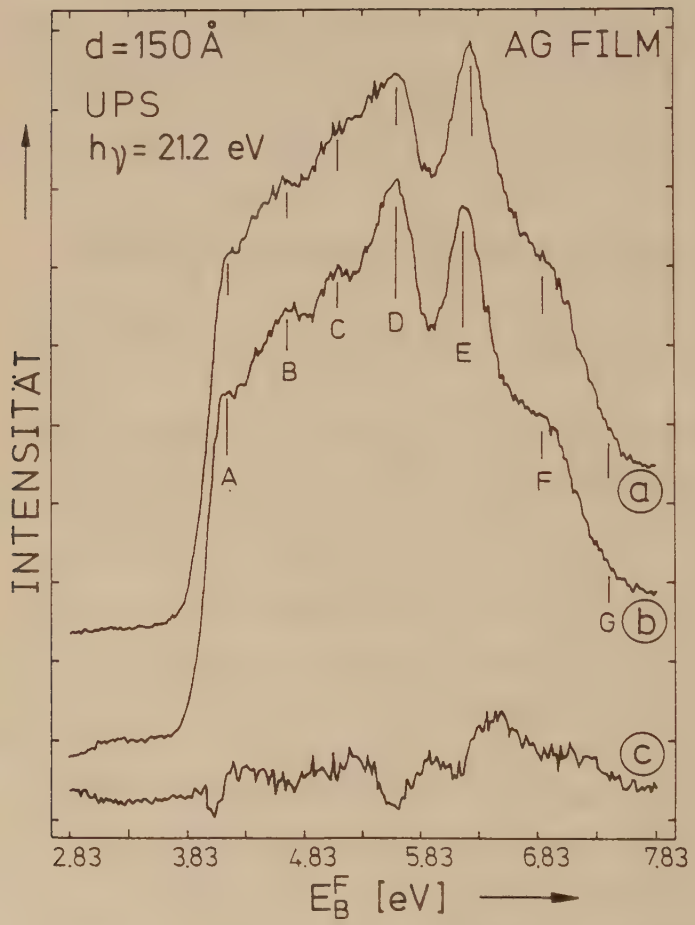
Figur 18o: UPS He I (21.2 eV) Spektren eines sauberen und eines Xenon bedeckten Ag-Films.

Figur 18o zeigt im unteren Teil das Valenzbandspektrum eines Ag-Films bei 6oK. Das Ag d-Band befindet sich - im Gegensatz zu Pd oder Pt - zwischen 4-7.5 eV unterhalb des Fermi-Niveaus. Die Emission aus dem Ag d-Band zeigt nur geringe Änderungen beim Tempern im Bereich zwischen 58-33oK (Fig.182).Die geometrische Umordnung der Ag-Filme beim Tempern produziert also keine nennenswerten Änderungen in der elektronischen Struktur der Filme.

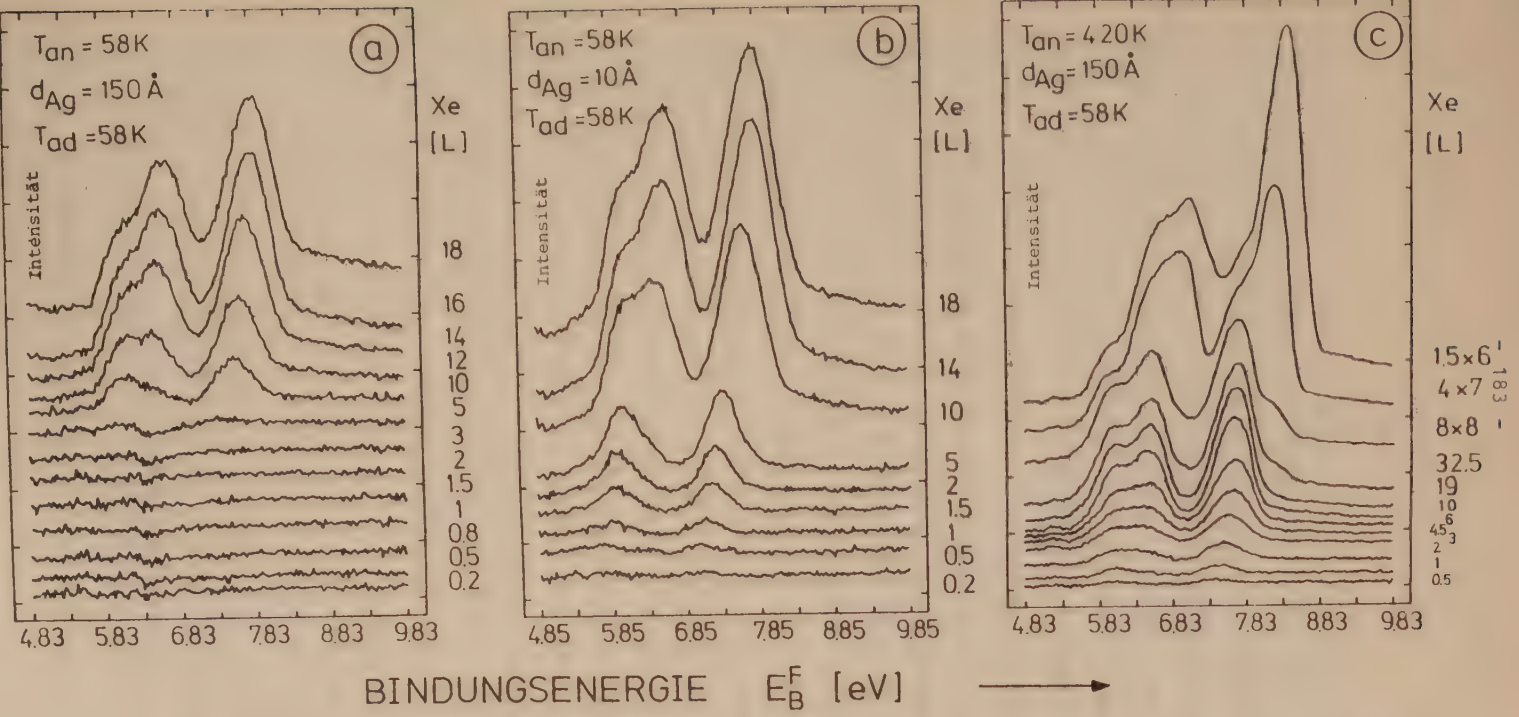
6.2.2 Charakterisierung der Filme mit Hilfe von Xenon

6.2.2.1 Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX)

Figur 183 zeigt die Xe $5p_{3/2,1/2}$ UPS Differenzspektren diverser Ag-Filme. Wird ein Ag-Film der Dicke 15oÅ präpariert, anschließend bei 58K getempert (unter Gleichgewichtsbedingungen) und sukzessiven Dosen von Xenon ausgesetzt, so erhält man die Spektren von Figur 183a). Die Xe 5p-Emission ist erst ab einer Dosis von 1oL Xe zu sehen. Bei kleinen Xe Dosen ist kein Xe Signal nachzuweisen. Die Bindungsenergie des Xe $5p_{1/2}$-Signals beträgt bei einsetzender Emission $E^F_{B,o}$=7.3o eV. Der $5p_{1/2}$-Peak verschiebt mit zunehmender Bedeckung um 29o meV zu höherer Bindungsenergie. Die Halbwertsbreite der Xe $5p_{1/2}$-Emission beträgt im ganzen Bedeckungsbereich o.7o eV. Diese relativ hohe Halbwertsbreite des Peaks deutet schon auf eine sehr starke Heterogenität der Silberoberfläche hin, da die unter identischen Bedingungen gemessene Halbwertsbreite des Xe $5p_{1/2}$-Signals auf einer homogenen Ag(1oo) Oberfläche nur o.35 eV beträgt /2o4/. Wird aber bei gleicher Temperatur ein Ag-Film



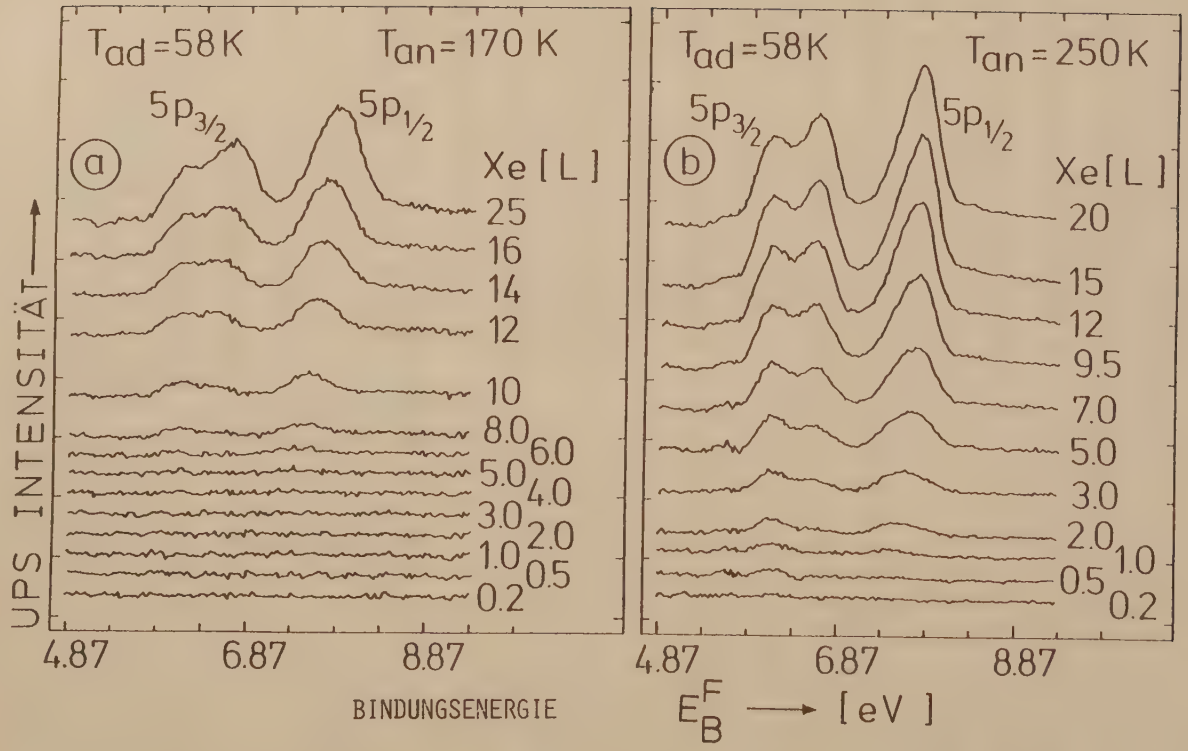
Figur 182: Ag-Valenzband bei a) 6oK, b) 33oK; c) a-b: nur geringe Änderungen treten beim Tempern auf.



Figur 183: UPS He I (21.2eV) Differenzspektren (zur sauberen Fläche) von Xenon, adsorbiert auf unterschiedlich präparierten Ag-Filmen: a) Schichtdicke 150 Å, bei 58K getempert; b) Schichtdicke 10 Å, ebenfalls bei 58K getempert; c) Schichtdicke 150 Å, bei 420K getempert.

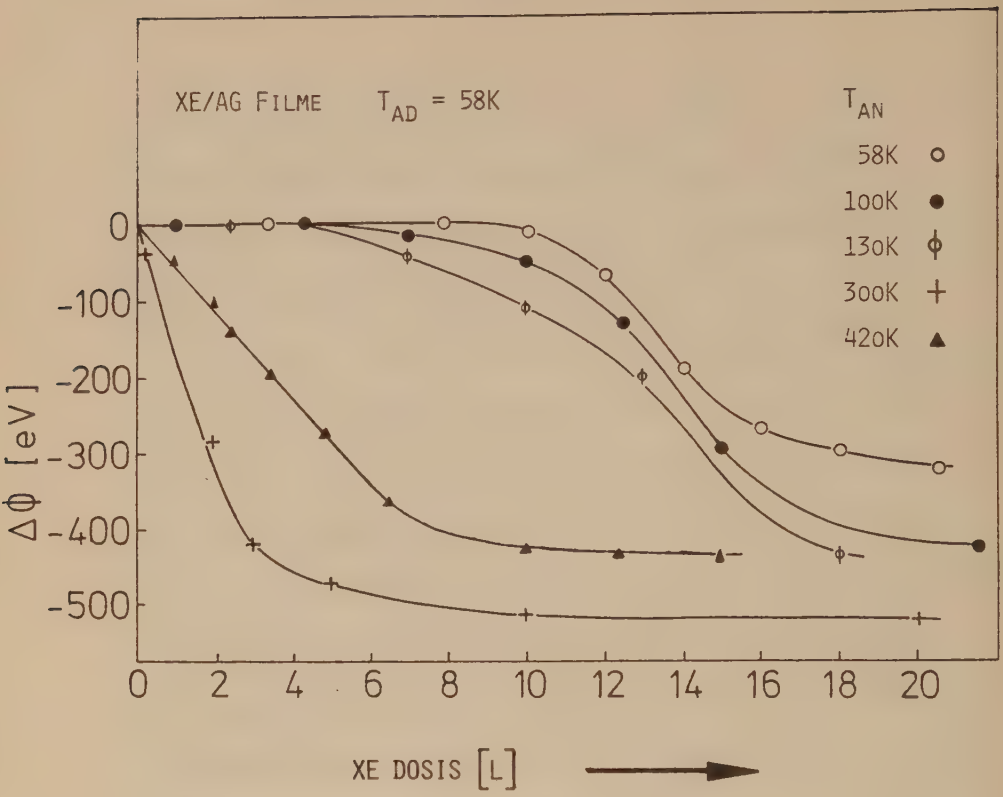
wesentlich niedrigerer Schichtdicke (d_{Ag}=1oÅ) präpariert und anschließend Xenon adsorbiert, so erhält man die Spektren von Figur 183b). Im auffallenden Gegensatz zum 15oÅ dicken Ag-Film ist jetzt beim 1oÅ dicken Ag-Film die Xe 5p-Emission von Beginn an zu erkennen. Selbst kleinste Dosen an Xenon (o.2L oder o.5L) führen schon zum Auftreten der beiden Xe 5p-Signale. Die Bindungsenergie des Xe $5p_{1/2}$-Signals bei verschwindender Bedeckung beträgt $E^F_{B,o}$=6.95 eV. Der $5p_{1/2}$-Peak verschiebt wiederum mit steigender Bedeckung zu höherer Bindungsenergie um ca. 7oo meV. Die Halbwertsbreite des Xe $5p_{1/2}$-Peaks beträgt auch hier o.7o eV und deutet daher ebenfalls auf starke Heterogenität der Oberfläche hin. Wird ein 15oÅ dicker Ag-Film bei 42oK getempert und sukzessiven Dosen an Xenon ausgesetzt, so erhält man die Spektren von Fig. 183c). Auch hier ist das Xe-Signal von Anfang an nachweisbar. Die anfängliche $5p_{1/2}$-Bindungsenergie beträgt $E^F_{B,o}$=7.37 eV, das Xe $5p_{1/2}$-Signal verschiebt mit zunehmender Bedeckung innerhalb der 1. Schicht um 33o meV zu höherer Bindungsenergie. Bei hohen Dosen und stationären Xe Drucken (ab $8x1o^{-8}$Torr Xe) wird die 2. Schicht Xenon bei 58K Adsorptionstemperatur erzeugt, erkennbar am Auftreten eines 2. Satzes von Xe $5p_{3/2,1/2}$-Signalen bei höherer Bindungsenergie. Die Separation zwischen der 1. und 2. Schicht Xenon beträgt 57o meV und ist damit in guter Übereinstimmung mit entsprechenden UPS Xe Daten auf der Ag(111) Oberfläche /195/. Die Halbwertsbreite der Xe $5p_{1/2}$-Signale ist jetzt viel geringer als bei den Tieftemperaturfilmen, sie beträgt sowohl für die 1. Schicht als auch für die 2. Schicht Xenon nur noch o.5o eV. Dies deutet darauf hin, daß die Heterogenität der Ag-Ober-

fläche abgenommen hat, in Übereinstimmung mit den Austrittsarbeitsergebnissen (Figur 178), gemäß denen bei 4oo-5ooK größtenteils geordnete Bereiche von (1oo) und (11o) Domänen an der Oberfläche vorliegen, die sicherlich weniger heterogen sind als die Tieftemperaturoberflächen. Die Xe-Spektren in Figur 183c) werden später noch mit den Xe/Py Koadsorptionsspektren (Figur 219) verglichen. Der wesentliche Unterschied in den Spektren a) und c) besteht darin, daß bei gleicher Ag-Schichtdicke von 15oÅ die Xe 5p-Emission im Xe Dosisbereich o.2-1oL Xe beim Tieftemperaturfilm nicht zu sehen ist, während sie beim Hochtemperaturfilm von Beginn an auftritt. Das anfängliche Ausbleiben der Xe-Emission scheint also irgendetwas mit der Temperungstemperatur zu tun zu haben. In Figur 186 sind weitere Xe UPS Differenzspektren abgebildet. Die Spektren a) beziehen sich auf einen Ag-Film der Dicke 15oÅ, der bei 17oK getempert und anschließend sukzessiven Xe Dosen ausgesetzt wurde. Die Spektren ähneln auffallend denjenigen des bei 58K getemperten Films. Auch hier setzt die sichtbare Xe 5p-Emission erst bei ca. 8L Xe ein. Die $5p_{1/2}$-Bindungsenergie beträgt bei verschwindender Xe Bedeckung $E^F_{B,o}$=7.41 eV. Der $5p_{1/2}$-Peak ist wiederum sehr breit (FWHM=o.7oeV) und verschiebt um 47o meV zu höherer Bindungsenergie mit steigender Bedeckung. Tempert man den Ag-Film (d=15oÅ) bei 25oK und bietet anschließend Xenon an, so erhält man die Spektren von Figur 186b). Diese Spektren sind sehr ähnlich denjenigen des bei 42oK getemperten Films. Die Xenon Emission ist schon ab 1L Xe zu sehen. Die anfängliche $5p_{1/2}$-Bindungsenergie beträgt $E^F_{B,o}$= 7.49 eV, der



Figur 186: UPS He I (21.2eV) Differenzspektren (zur sauberen Fläche) von Xenon, adsorbiert auf 150Å dicken Ag-Filmen: a) Film getempert bei 170K; b) Film getempert bei 250K.

$5p_{1/2}$-Peak verschiebt um 31o meV zu höherer Bindungsenergie mit steigender Xe Bedeckung. Die Breite des Xe $5p_{1/2}$-Signals ist kleiner als bei den Filmen, die unterhalb 2ooK getempert wurden (FWHM=o.6o eV). Damit ist die Heterogenität des 25oK Films geringer als bei den Tieftemperaturfilmen. Nicht abgebildete Spektren von Ag-Filmen (d=15oÅ), die bei 1ooK, 12oK und 13oK getempert wurden, ähneln denjenigen, die bei 58K und 17oK behandelt worden sind, d.h. die Xe 5p-Emission setzt erst bei höheren Xe Dosen (7-1oL Xe) ein. Nicht abgebildete Spektren der Ag-Filme (d=15oÅ), die bei 3ooK und 33oK getempert wurden, ähneln den 25oK bzw. 42oK Spektren, d.h. die Xe 5p-Emission setzt schon bei kleinen Xe Dosen (o.2-o.5L Xe) ein. Der $5p_{3/2}$-Peak erscheint auf allen Ag-Filmen ungewöhnlich breit, die UPS Spektren in Figur 186 zeigen sogar eine Aufspaltung des Xe $5p_{3/2}$-Signals (im Submonolagenbereich) in 2 Maxima, deren Separation 5oo meV beträgt. Diese Aufspaltung des $5p_{3/2}$-Zustandes wurde kürzlich auch auf Ag(111) beobachtet /195/. Im Augenblick ist noch ungeklärt, ob diese Aufspaltung des Xe $5p_{3/2}$-Signals auf Silber durch energetische Überlappung des $5p_{3/2}$-Zustandes mit dem Ag d-Band (siehe Figur 18o) zustande kommt, oder ob die Aufspaltung den Subniveaus $mj=\pm 3/2$ und $mj=\pm 1/2$ zugeordnet werden kann (siehe auch Abschnitt 3). Unabhängig davon sei noch einmal erwähnt, daß im Rahmen dieser Arbeit quantitative Aussagen nur auf der Basis des Xe $5p_{1/2}$-Signals gemacht werden.



Figur 188: Xenon induzierte Austrittsarbeitserniedrigung als Funktion der Xenon Dosis auf unterschiedlich getemperten Ag-Filmen.

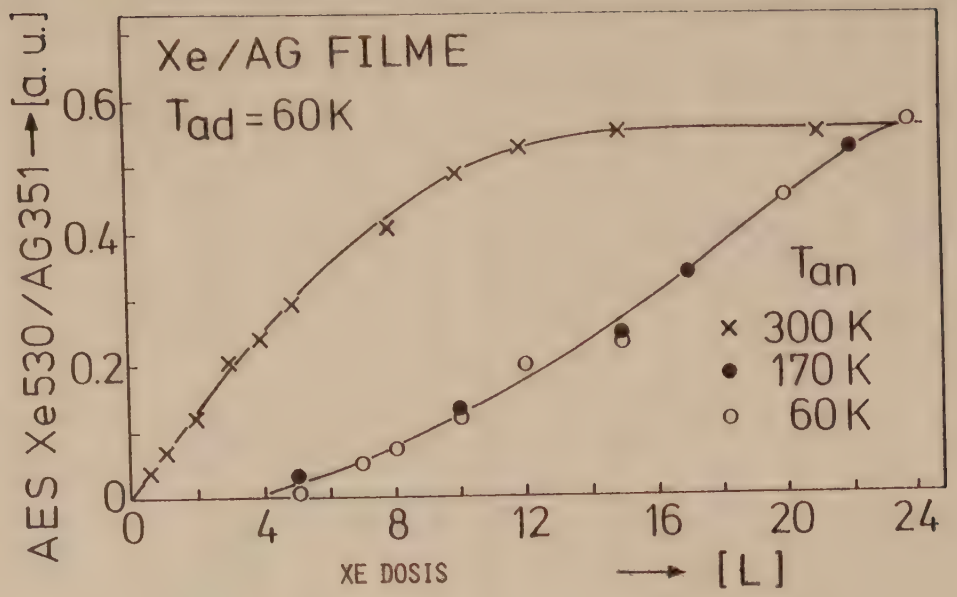
6.2.2.2 Austrittsarbeitsänderungen ($\Delta\varphi$)

Figur 188 zeigt die Austrittsarbeitserniedrigung von 5 repräsentativ herausgegriffenen Ag-Filmen durch Xenon Adsorption bei 58K. Die maximale Erniedrigung der Austrittsarbeit erzeugt 1 Monolage Xenon auf einem Ag-Film, der bei 3ooK getempert wurde, nämlich $\Delta\varphi_{max}$= -53o meV. Dieser Wert ist etwas höher als auf der Ag(111) Oberfläche. Dort induziert 1 Monolage Xenon eine Austrittsarbeitserniedrigung von 47o meV /195/. Beachtet man, daß bei T_{an}=33oK die Ag-Filme hauptsächlich aus (111) Kristalliten parallel zur Oberfläche bestehen (Abschnitt 6.2.1), so kann man den geringen Unterschied in der maximalen Austrittsarbeitserniedrigung auf Xe Atome, die an Oberflächendefekten adsorbiert sind und damit ein höheres Dipolmoment besitzen /17,51/, zurückführen. Bei einem Ag-Film, der bei 3ooK getempert wurde, sind sicherlich nicht alle Oberflächendefekte (Stufen, Kinken, Korngrenzen etc.) ausgeheilt, obwohl er größtenteils aus (111) Domänen besteht. Auch 1 Monolage Xenon auf defekten Pd(1oo) Oberflächen induzierte eine um ca. 1oo meV größere Austrittsarbeitserniedrigung als 1 Monolage Xenon auf einer defektfreien Pd(1oo) Oberfläche /4,51,2o5/.
Bei allen Ag-Filmen, die oberhalb 2ooK getempert wurden, setzt die Xenon induzierte Austrittsarbeitserniedrigung sofort ein, d.h. schon ab Dosen < o.5L Xe. Liegt die Temperungstemperatur der Ag-Filme unterhalb 2ooK, so erfolgt die Xenon induzierte Austrittsarbeitserniedrigung erst später. Beim 1ooK Ag-Film z.B. beobachtet man erst nach Adsorption von 7L Xenon eine

Austrittsarbeitsänderung. Bei allen Filmen, mit Ausnahme des 3ooK Filmes, wird schließlich ein Sättigungswert von $\Delta\varphi_{Xe} \approx$ -45o meV erreicht, wenn die Oberfläche mit 1 Schicht Xenon belegt ist. Die Xe Dosis zur Erreichung dieses Wertes ist jedoch von Film zu Film verschieden. Je niedriger die Temperungstemperatur des Ag-Films desto mehr Xenon muß angeboten werden, um eine entsprechende Austrittsarbeitserniedrigung zu induzieren.

6.2.2.3 Auger-Messungen

Die $\frac{Xe_{53o}}{Ag_{351}}$ Auger-Intensitäten als Funktion der Xenon Dosis sind in Figur 191 für 3 repräsentative Ag-Filme aufgetragen. Diese Kurven befinden sich in guter Übereinstimmung mit den bereits erwähnten UPS und $\Delta\varphi$ Messungen, die unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden. Auch hier benötigt man bei Ag-Filmen, die unterhalb 2ooK getempert wurden, mindestens 5-7L Xe, um das Xe_{53o} Auger-Signal detektieren zu können. Tempert man oberhalb 2ooK, so ist das Xe_{53o} Auger-Signal schon nach Adsorption geringster Mengen Xenon (o.2-o.5L) zu erkennen. Das Plateau der 3ooK Kurve entspricht der Adsorption von 1 Monolage Xenon auf dem bei 3ooK getemperten Film. Bei diesem Ag-Film wird die 1. Lage Xenon nach ca. 15L Xenon erreicht, während bei Ag-Filmen, die unterhalb 2ooK getempert wurden, eine wesentlich höhere Xe Dosis ($\sim$ 24L) zum Erreichen dieses Plateaus notwendig ist.



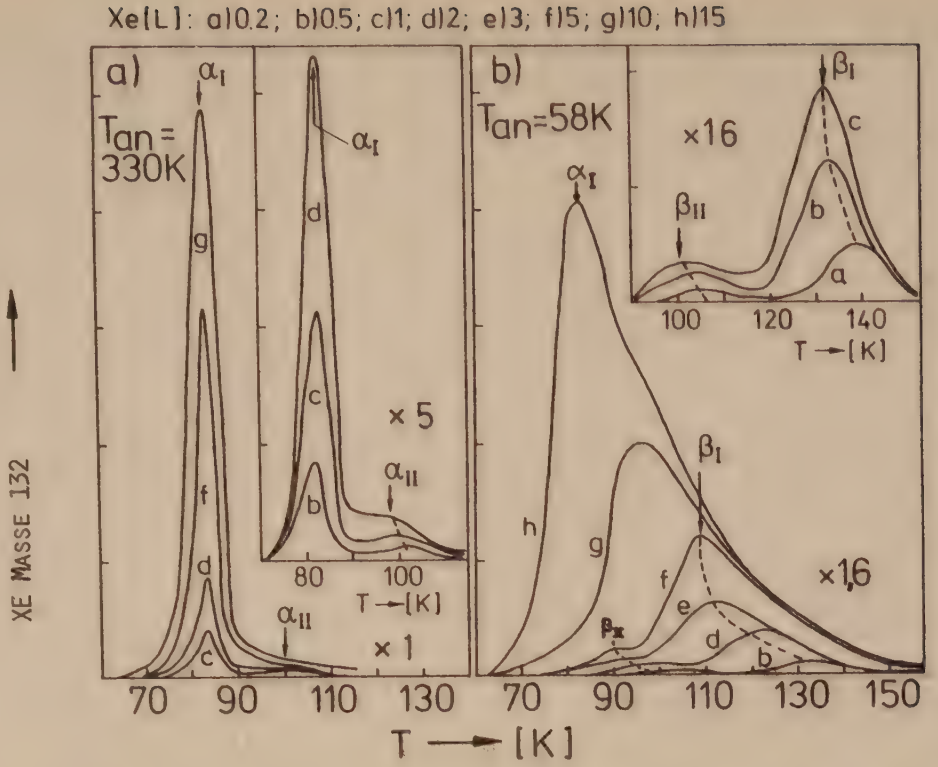
Figur 191: Variation der relativen $\frac{Xe_{530}}{Ag_{351}}$ AES Intensitäten als Funktion der Xenon-Dosis auf unterschiedlich getemperten Ag-Filmen.

6.2.2.4 TDS-Untersuchungen

Mit Hilfe der elektronischen Spektroskopien wie UPS, $\Delta\varphi$ und AES konnte Xenon nach kleinen Dosen nicht auf den Tieftemperaturfilmen nachgewiesen werden. Figur 193b) hingegen zeigt TDS Spektren von Xenon, adsorbiert auf einem 58K Ag-Film, die eindeutig zeigen, daß bereits nach kleinen Dosen ein Xe Desorptionspeak beim Hochheizen der Probe auftritt, also auch kleine Dosen auf den Tieftemperaturfilmen tatsächlich von Beginn an adsorbieren. In Figur 193a) sind TDS Spektren von Xenon, adsorbiert auf einem Hochtemperaturfilm (T_{an}=33oK), zu sehen. Für kleine Xe Bedeckungen erkennt man auf dieser Art von Film 2 Desorptionsmaxima, α_I bzw. α_{II}, wobei mit zunehmender Xe Bedeckung das α_I Desorptionsmaximum (FWHM=5K) an Intensität gewinnt, während der α_{II} Zustand (FWHM=18K) oberhalb 2L Xe nicht mehr nennenswert anwächst. Die Desorptionstemperatur des α_I Zustandes beträgt 83K und ist unabhängig von der Xe Bedeckung, wie man für Desorption 1. Ordnung erwartet. Mit Hilfe der bekannten Redhead Beziehung

$$E_d = RT_p \left[\left(\ln \frac{\nu \cdot T_p}{\beta} \right) - 3.46 \right] \qquad \text{(Gl. 192)}$$

kann die Aktivierungsenergie für die Xe Desorption (E_d) abgeschätzt werden. R = Gaskonstante = 1.9872 cal K^{-1} Mol^{-1}; T_p = Temperatur des Desorptionsmaximums = 83K; ν = Frequenzfaktor = 10^{15} sec^{-1} ($\hat{=}$ ν von Xe auf Ag(111) /195/); β = Heizrate = 4K · sec^{-1}. Man erhält einen Wert von E_d = 5.6 kcal/Mol.



Figur 193: Xe TDS Spektren von Ag-Filmen, getempert bei a) 33oK und b) 58K. Vergrößert ist jeweils der Bereich kleiner Xe-Bedeckung dargestellt, die Xe Adsorptionstemperatur beträgt immer 58K und die Aufheizrate ß = 4K/sec.

Wandelt et al. /195/ ermittelten für Xe auf Ag/111) E_d zu 5.16 kcal/Mol(mit TDS), während Unguris et al. /2o6/ aus Gleichgewichtsmessungen auf demselben System E_d = 5.13 kcal/Mol berechneten. Die geringe E_d-Abweichung erklärt sich durch die unterschiedliche Xe Desorptionsordnung [Ag(111):O.Ordnung, Ag-Film: 1.Ordnung]. Berücksichtigt man die Tatsache, daß bei 33oK der Ag-Film im wesentlichen aus (111) Bereichen, parallel zur Oberfläche zusammengesetzt ist, so kann der Desorptionszustand α_I Xe Atomen zugeordnet werden, die von diesen flachen (111) Bereichen desorbieren. Die Temperungstemperatur von 33oK reicht aber nicht aus, um alle Oberflächendefekte auszuheilen. Der Desorptionszustand α_{II} bei ~ 1ooK wird daher der Xenon Desorption von diesen Oberflächendefekten zugeschrieben. Für diese Zuordnung spricht auch die wesentlich geringere Intensität des α_{II} Zustandes, seine relative Sättigung bei ~ 2L Xe und die höhere Desorptionstemperatur (1ooK). Vor allem wird diese Zuordnung unterstützt durch die Xe Desorption von einem 1oÅ dicken Ag-Film, der quasi nur aus Defekten (aber keinen Poren) besteht (Figur 2oo). Dort tritt ausschließlich der α_{II} Desorptionszustand bei ca. 1ooK auf. Die Interpretation des α_{II} Zustandes wird weiter gestützt durch TDS Ergebnisse von defekten Ru (ooo1) - und Pd(1oo)-Flächen (4,17,51). Die Desorption von Xenon, adsorbiert an Defektplätzen, erfolgt dort ebenfalls bei höherer Temperatur gegenüber den flachen, defektfreien Bereichen. Eine quantitative Auswertung der vorliegenden TDS Spektren zeigt, daß der Anteil des α_{II} Zustandes, also der Oberflächendefekte, ungefähr 2 % beträgt.

Die Xenon Desorption von Tieftemperaturfilmen (T_{an}=58K) (Figur 193b)) bietet eine interessante Charakteristik. Für niedrige Xe Dosen (o.2-1L) erscheinen 2 Desorptionszustände β_I und β_{II} klar separiert: β_I (FWHM=16K) besitzt beim Desorptionsmaximum eine Temperatur von T_p=139K für die kleinste Dosis (o.2L). Dieser Desorptionszustand verschiebt mit zunehmender Xe Dosis zu niedrigeren Desorptionstemperaturen. Nach Adsorption von 5L liegt das Maximum bei 11oK. Der Zustand β_{II} liegt im selben Temperaturintervall (1o5K-95K) wie der α_{II} Zustand bei den Hochtemperaturfilmen. β_{II} verschiebt ebenfalls leicht zu niedrigerer Desorptionstemperatur mit zunehmender Xe Dosis. Die Herkunft sowohl des α_{II} als auch des β_{II} Zustandes wird in Abschnitt 6.2.2.5 und in Tabelle 198 näher erläutert. Die Xe TDS Spektren von Ag-Filmen, die im Temperaturbereich 58K$\leq T_{an} \leq$2ooK getempert wurden, entsprechen denjenigen in Figur 193b). Es treten immer die beiden Desorptionszustände β_I und β_{II} auf. Die Xe Desorption bei kleinen und mittleren Dosen ($\leq$7L Xe) von Filmen, die unterhalb 2ooK getempert wurden, beweist, daß Xenon in der Tat adsorbiert ist, obwohl es mit den anderen oberflächenempfindlichen Methoden, z.B. UPS, $\Delta\varphi$ und AES, nicht detektiert werden kann, wie in den Abschnitten 6.2.2.1-6.2.2.3 gezeigt wurde. Berücksichtigt man die kinetischen Energien der Xe Photoelektronen ($\sim$ 9eV) und der Xe Augerelektronen ($\sim$ 53oeV), so beträgt die Informationstiefe bei diesen beiden elektronischen Spektroskopien ca. 2oÅ /45/. Entscheidend ist ja die Ausdringtiefe der jeweiligen Xe Elektronen nach Anregung, da die Eindringtiefe von UPS He I (21,2 eV = 584Å) Strahlung etwa

300Å beträgt /19d/. Man muß daher aus den bisherigen Ergebnissen schließen, daß bei Temperungstemperaturen unterhalb 200K und Xe Dosen $\leq$ 7L die Xe Atome unterhalb der Oberfläche in sog. interkristallinen Poren, die tiefer als 20Å sind, adsorbiert sind. Diese Schlußfolgerung wird auch unterstützt durch die ungewöhnlich hohe Desorptionstemperatur der Xe Atome von diesen Tieftemperaturfilmen (β_I Zustand: $110K \leq T_p \leq 140K$, abhängig von der Xe Bedeckung) weil die Xe Atome innerhalb dieser Poren hochkoordiniert zum Substrat vorliegen. Die Verschiebung des β_I-Zustandes zu niedrigeren Temperaturen bei Erhöhung der Xe Dosis zeigt die selektive Population der Adsorptionsplätze durch die Xe Atome an. Für niedrige Dosen findet die Xe Adsorption an Plätzen statt, die die höchste Koordination bieten, z.B. an der tiefsten Stelle der interkristallinen Poren. Wird die Xe Dosis erhöht, so werden auch Plätze mit verminderter Koordination sukzessive populiert. Die Poren werden also vom unteren Ende her nach und nach mit Xenon gefüllt. Die Aktivierungsenergie für die Xe Desorption aus den Poren heraus (β_I) hängt daher auffallend von der Bedeckung ab. Eine grobe Abschätzung dieser Aktivierungsenergien mit Hilfe von Gleichung 192 liefert E_d = 9.5 kcal/Mol für o.2L Xe (beginnende Porenpopulation) und E_d = 7.5 kcal/Mol für 5L Xe (Poren fast gefüllt). Neben dieser thermodynamischen Erklärung für die Abnahme der Xe Adsorptionsenergie mit steigender Population der Poren, wäre als Grund auch eine diffusionskontrollierte Xe Desorption aus den Poren denkbar.

Für Xe Dosen $\leq$ 1oL, bei denen die Sättigung der 1. Schicht Xenon auf den nicht porösen 33oK Filmen eintritt, zeigen alle TDS Signale der verschieden getemperten Proben (58K $\leq$ 33oK) dieselbe Desorptionsfläche. Dies dokumentiert, daß die gesamte Menge an adsorbiertem Xenon unabhängig von der Temperungstemperatur T_{an} ist. Im Gegensatz zu den flachen, nicht porösen Filmen, wachsen die Flächen unter den Desorptionssignalen bei den porösen Filmen zusätzlich an, wenn die Xe Dosis weiter gesteigert wird. Für den 58K Film z.B. wird die vollständige 1. Schicht auf der Ag-Oberfläche erst nach 15L Xe erreicht (siehe Figur 193b)). Die Bestimmung der Fläche unterhalb des TDS Desorptionspeaks, die proportional zur Anzahl der adsorbierten Atome ist, erlaubt es, die Oberfläche der Ag-Filme quantitativ zu bestimmen. Als Referenz dient die Monolagenkapazität (ML) des flachen, nicht porösen Ag-Films, der bei 33oK getempert wurde (Spektrum g in Figur 193a : ML=1). Bei dem porösen 58K Ag-Film wird die Monolagenkapazität zu 2.8$\pm$o.4 (ML) bestimmt. Dies bedeutet, daß ein bei 58K getemperter, poröser Ag-Film ca. 2.8 mal mehr Xenon aufnehmen kann, als ein bei 33oK getemperter, nicht poröser Ag-Film. Erhöht man die Temperungstemperaturen der einzelnen Ag-Filme kontinuierlich von 58K bis 33oK, so nimmt die Xe Monolagenkapazität dieser Filme ab. Dies deutet darauf hin, daß mit steigender Behandlungstemperatur der Filme die Rauhigkeit in den Poren nach und nach ausgeheilt wird, ohne daß die Poren zerstört werden. Die Poren selbst werden oberhalb T_{an}>2ooK durch Oberflächendiffusion von Silber rasch aufgefüllt, so daß oberhalb T_{an}>2ooK die Xe Mono-

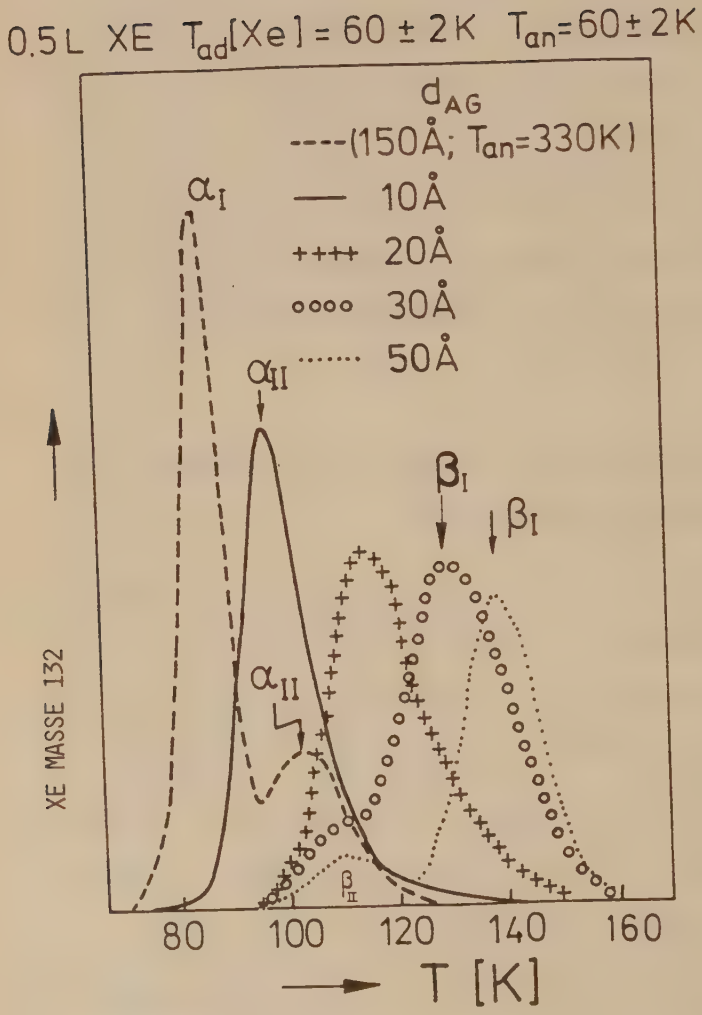
Zu desorptionszustand	Desorptionstemperatur bei kleiner Bedeckung	bei Sättigung des jew. Zustandes	Zuordnung	max.Kapazität des jew. Zustandes
α_I	83K	83K	Desorption von flachen(111)-Bereichen	1 ML
α_{II}	102K	97K	Desorption von Oberflächendefekten auf glatten Filmen	0.02 ML
β_I	119K	116K	Desorption von Poren	1.8 ML
β_{II}	165K	92K	Desorption von Oberflächendefekten auf porösen Filmen	0.2 ML

Tabelle 19: Zuordnung der verschiedenen Xenon Desorptionszustände. Die Desorption von glatten, nicht porösen Ag-Filmen wird mit α, diejenige von porösen Ag-Filmen wird mit β bezeichnet. Die Kapazität des β_{II} Zustandes ist größer als die des α_{II} Zustandes, da poröse Ag-Filme auf der Oberfläche mehr Defekte besitzen als glatte, nicht poröse Filme.

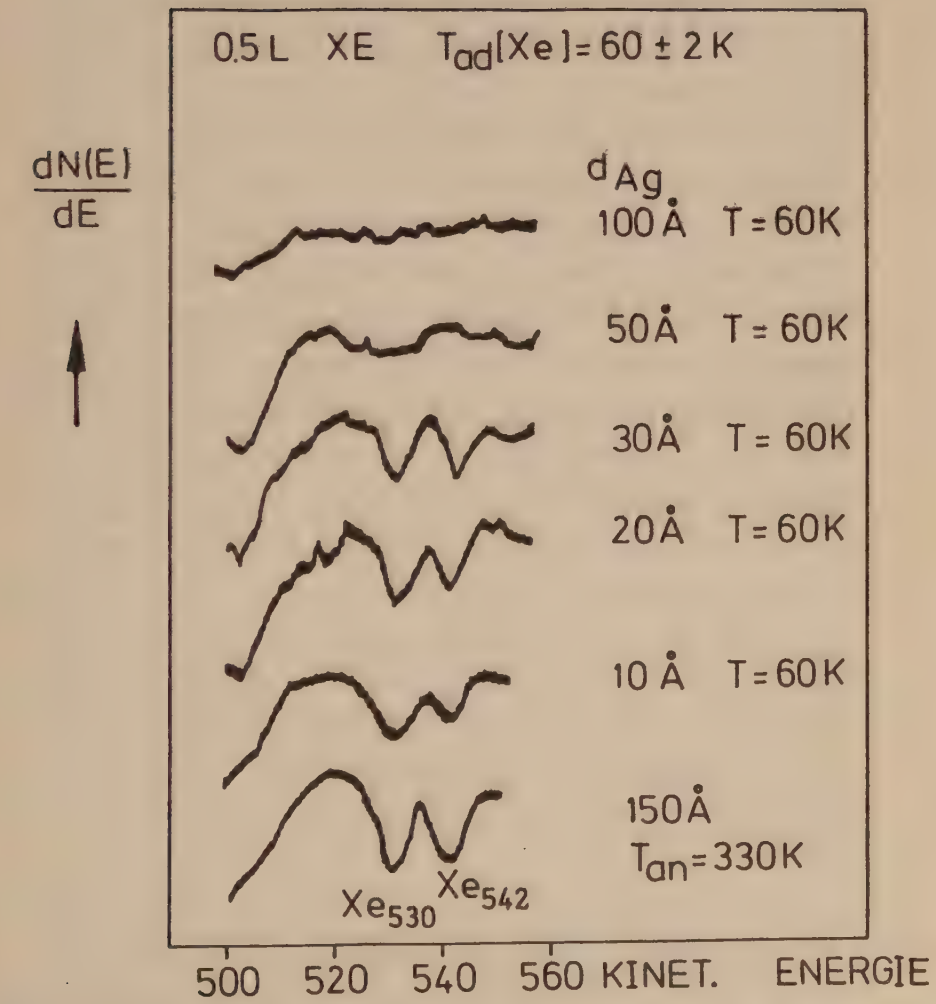
lagenkapazität der Ag-Filme konstant 1 bleibt.
Die Berechnung der Fläche unter dem β_I-Peak (5L) für T_{an}=58K (Figur 193b)) erlaubt die Abschätzung der adsorbierten Xe-Menge, die in den Poren und zwar tiefer als 5oÅ adsorbiert ist. Solche Xe Atome können, wie vorher gezeigt, weder mit UPS oder $\Delta\Phi$, noch mit AES nachgewiesen werden. Man findet für diesen tiefen Bereich (>5oÅ) der Poren eine Monolagenkapazität von o.7±o.1 (ML). Berücksichtigt man, daß die gesamte Monoschichtkapazität des 58K Ag-Films ~ 2.8 (ML) beträgt, so sind die restlichen 2 Monolagen im oberen Teil der Poren (Tiefe <5oÅ) und auf der rauhen, defektreichen Ag-Oberfläche verteilt.

6.2.2.5 Die Abhängigkeit der Xe TDS- und AES-Ergebnisse von der Dicke der Silberfilme

Die Abhängigkeit der Xe TDS und AES Spektren von der Dicke (d_{Ag}) der Silberfilme (getempert bei 58K) wurde im Bereich 1oÅ $\leq d_{Ag} \leq$ 15oÅ untersucht. Die einzelnen Filme waren auf einem dicken, bei 33oK getemperten Ag-Film (~ 3ooÅ) aufgedampft. Die TDS Spektren (Figur 2oo) wurden sofort nach Aufnahme der entsprechenden Xe AES Signale (Figur 2o1) aufgenommen. Die relativ kleine Xe Dosis (o.5L) bei diesen Experimenten verhindert die Verschiebung der Xe Desorptionssignale zu niedrigeren Temperaturen (die mit steigender Xe Dosis eintritt) und erleichtert damit die Zuordnung der verschiedenen Adsorptionszustände. Bei einem 1oÅ dicken Ag-Film (getempert bei 58K) wird nur ein



Figur 2oo: Abhängigkeit des Xe Desorptionszustandes von der Ag-Filmdicke (d_{Ag}). Alle Messungen wurden durchgeführt nach der Adsorption von o.5L Xe bei 6o±2K auf Ag-Filmen unterschiedlicher Dicke, die bei derselben Temperatur getempert wurden.



Figur 2o1: Abhängigkeit der beiden Xe AES Signale von der Ag-Filmdicke (d_{Ag}). Alle Messungen wurden durchgeführt nach der Adsorption von o.5L Xe bei 6o±2K auf Ag-Filmen unterschiedlicher Dicke, die bei derselben Temperatur getempert wurden.

einziger Desorptionspeak (α_{II}) bei T_p=97K beobachtet. Bei diesem Film können sich aufgrund der geringen Dicke keine Poren ausbilden, daher findet man auch keinen Xe Desorptionspeak (β_I) bei höheren Temperaturen (Desorption aus Poren). Dieses TDS Spektrum befindet sich in voller Übereinstimmung mit den UPS Spektren eines bei 58K getemperten, 1oÅ dicken Ag-Films (Figur 183b)). Dort wird die Emission aus den Xenon Orbitalen schon von Beginn an bei kleinen Xe Dosen beobachtet. Im AES ist Xenon ebenfalls auf einem 1oÅ dicken Ag-Film (getempert bei 6oK) nachzuweisen (Figur 2o1). Erhöht man sukzessive die Dicke der Ag-Filme bei 6oK, so ändert sich die Intensität der beiden AES Xe_{53o} und Xe_{542} Signale. Ab 5oÅ Schichtdicke sind die Xe Signale nicht mehr zuverlässig detektierbar. Dieser Befund zeigt an, daß Xenon in den Poren, die sich mit zunehmender Ag-Filmdicke stetig entwickeln, adsorbiert ist. Der Ag-Film muß mindestens 5oÅ dick sein, um genügend tiefe Poren zu bilden, in denen Xenon verschwinden kann, und damit mit den elektronischen, Oberflächen-empfindlichen Spektroskopien (UPS, $\Delta\Phi$, AES) nicht mehr nachweisbar wird. Sicherlich sind nicht alle Poren gleich tief, sondern unterliegen einer statistischen Verteilung /254,258/.

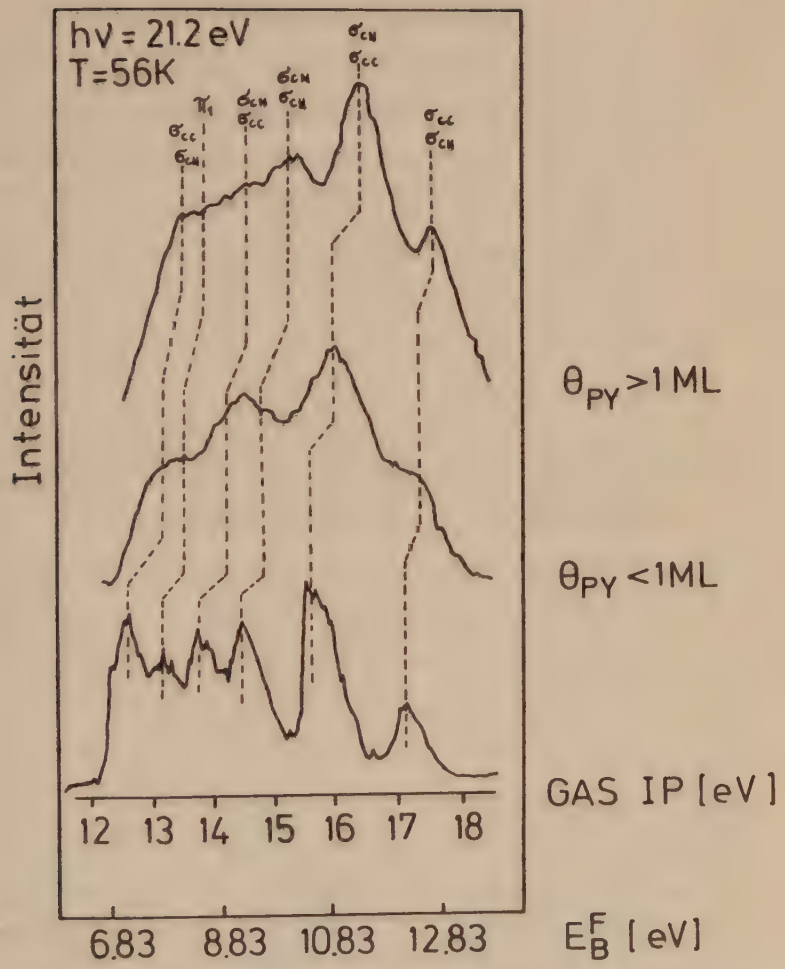
In den TDS Spektren der Figur 2oo ist als Referenz die Desorption von o.5L Xe von einem 15oÅ dicken, bei 33oK getemperten Ag-Film eingetragen. Neben dem bereits bekannten α_I Desorptionszustand bei 83K, erkennt man wieder die Schulter (α_{II}) bei ca. 1o2K (siehe auch Figur 193). Dieser α_{II} Desorptionszustand von einem dicken (d_{Ag}=15oÅ), flachen, nicht porösen Film (T_{an}=33oK)

ist aufgrund der gleichen Halbwertsbreite (FWHM=18K) und gleichen Desorptionstemperaturen ($T_{des} \sim$ 1ooK) identisch mit dem einzigen Desorptionspeak (α_{II}) des 1oÅ dicken, bei 58K getemperten Ag-Films, der keine Poren, sondern nur atomare Defekte auf der Oberfläche enthält. Der α_{II} Zustand (Desorption von Oberflächendefekten) entspricht im wesentlichen dem β_{II} Zustand bei 9o-1ooK, der bei allen porösen Filmen stets neben dem β_I Zustand (Desorption aus Poren) (siehe Figuren 193 und 2oo) auftritt. Die relative Intensität des β_{II} Zustandes ist größer als diejenige des α_{II} Zustandes (siehe Tabelle 198), da poröse Ag-Filme aufgrund ihrer niedrigeren Temperungstemperaturen mehr Oberflächendefekte besitzen als flache Ag-Filme. Die Xenon Desorption von 5oÅ bzw. 3oÅ dicken Ag-Filmen in Figur 2oo zeigt, daß sich Poren bereits ausgebildet haben (β_I Desorption bei 13o-14oK). Der Xenon Desorptionspeak vom 2oÅ Film hingegen, wird durch starke Beiträge des β_{II} Signals (Desorption von Oberflächendefekten) erklärt. Tabelle 198 zeigt eine übersichtliche Zusammenfassung aller Xenon Desorptionszustände.

6.2.3 Pyridin Adsorption

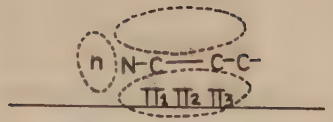
6.2.3.1 Photoemission (UPS)

Figur 2o5 zeigt UPS He I Spektren von Pyridin, adsorbiert auf einem glatten, nicht porösen Ag-Film. Die Pyridin-Adsorptionstemperatur beträgt 56K. Für Energien unterhalb $E_B^F \leq 7eV$ überlappen die obersten 3 besetzten Orbitale von Pyridin (π_2, π_3, n) mit der Ag d-Bandemission und können daher nicht mit Sicherheit aufgelöst werden /2o7/. Daher wird hier nur der Ausschnitt oberhalb 7eV (bezüglich E_F) gezeigt. Für Pyridinbedeckungen unterhalb 1 Monolage sieht man die charakteristische "4-Peak-Struktur", wie sie für Pyridin auf Silberoberflächen typisch ist [171,2o7, 2o8/. Die in der Gasphase gut aufgelösten Emissionssignale aus den $5b_2$ (σ_{CC} σ_{CH}) und $1b_1$ (π_1) Orbitalen (Signal A in Figur 2o8) bzw. aus den $6a_1$ (σ_{CC} σ_{CN}) und $4b_2$ (σ_{CH} σ_{CN}) Orbitalen (Signal B in Figur 2o8) sind im adsorbierten Zustand überlagert /171,2o7,2o8/. Beim Übergang vom chemisorbierten zum kondensierten Pyridin erfahren die σ-Orbitale eine gleichmäßige Verschiebung von 4oo-5oo meV zu höherer Bindungsenergie, v.a. aufgrund verminderter Relaxation, die quantitativ sehr gut mit der entsprechenden Verschiebung von Pyridin auf Ag(111) übereinstimmt /171,2o7/. Diese Verschiebung aufgrund verminderter Relaxation wird am besten bei den beiden niedrigliegenden σ-Orbitalen $3b_2$ ($5a_1$) und $4a_1$ (Signale C und D in Figur 2o8) (siehe Tabelle 21o) beobachtet, da jene Orbitale am wenigsten durch chemische Bindungseffekte im Anfangszustand beeinflußt werden /171/. Pyridin besitzt durch den Einbau des N-Atoms in den aro-



Figur 2o5: UPS He I (21.2eV) Differenzspektren (zur sauberen Oberfläche) von Pyridin im Submonolagenbereich, und von kondensiertem Pyridin, das mit dem Gasphasenspektrum /19d/ verglichen wird. Die Zuordnung der Emissionsmaxima in den Spektren zu den Pyridinorbitalen erfolgte unter Verwendung der Arbeit in /214/.

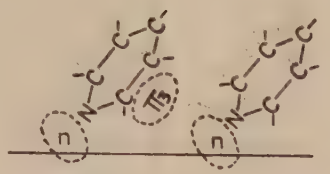
matischen Ring mehr Konfigurationsmöglichkeiten im adsorbierten Zustand als Benzol. Figur 2o7 zeigt eine repräsentative Übersicht aller bisher beobachteten Adsorptionsgeometrien von Pyridin. Neben der Benzol ähnlichen Adsorption, bei der der aromatische Ring parallel zur Oberfläche vorliegt, z.B. bei Ag (11o) /2o8/, fanden Bandy et al. /2o9/ mit winkelaufgelöster Photoemission, daß Pyridin auf Cu(11o) über das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs an die Oberfläche gebunden ist. Dieselbe Konfiguration stellten Netzer et al. für Pyridin, adsorbiert auf Ir(111) fest /213/. Am häufigsten findet man eine Konfiguration, bei der die Bindung zur Oberfläche sowohl über das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs als auch über die π -Orbitale des aromatischen Rings stattfindet. Das Molekül liegt in diesem Fall um 4o-5o° gegenüber der Oberflächennormale geneigt vor. Diese Geometrie wurde mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie z.B. für Pyridin, adsorbiert auf Si (111) und Ge(111) /21o/ und auf Pd(111) /212,213/ festgestellt. Auf Ag(111) berichteten Christmann et al. /171,172,2o7/ von einem Phasenübergang. Bei 14oK tritt ein Übergang von der π gebundenen Spezies zur N gebundenen Pyridin Spezies bei einer kritischen Bedeckung von Θ_{PY} = o.5 Monolagen ein. Wenn Pyridin über sein Stickstoffatom mit der Oberfläche verbunden ist, tritt aufgrund der chemischen Bindung eine mehr oder weniger starke Verschiebung des Pyridin "n" Orbitals (einsames Elektronenpaar des Stickstoffs) zu höheren elektronischen Bindungsenergien im Anfangszustand ein /21o-213/. Speziell auf Ag(111) unterscheidet sich das He I UPS Spektrum für π gebundenes und



Ag-film 60K-200K $0 < \theta \leq 1$

Ag(110) 160K-265K $0 < \theta \leq 1$

Ag(111) 140K $0 < \theta \leq 0.5$

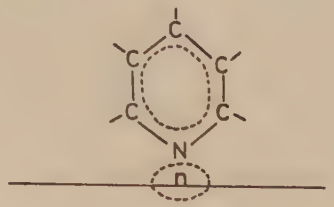


Ag(111) 140K $0.5 < \theta \leq 1$

Si(111) 300K (?) $0 < \theta \leq 1$

Ge(111) 300K (?) $0 < \theta \leq 1$

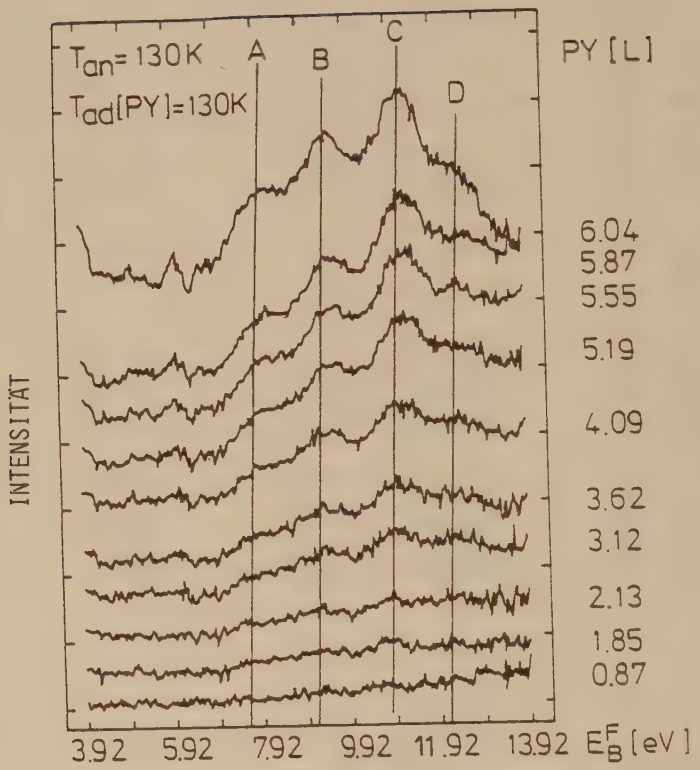
Pd(111) 300K $0 < \theta \leq 1$



Cu(110) 300K $0 < \theta \leq 1$

Ir(111) 300K $0 < \theta \leq 1$

Figur 207: Repräsentative Übersicht über die bisher beobachteten Adsorptionskonfigurationen von Pyridin auf verschiedenen Substraten.



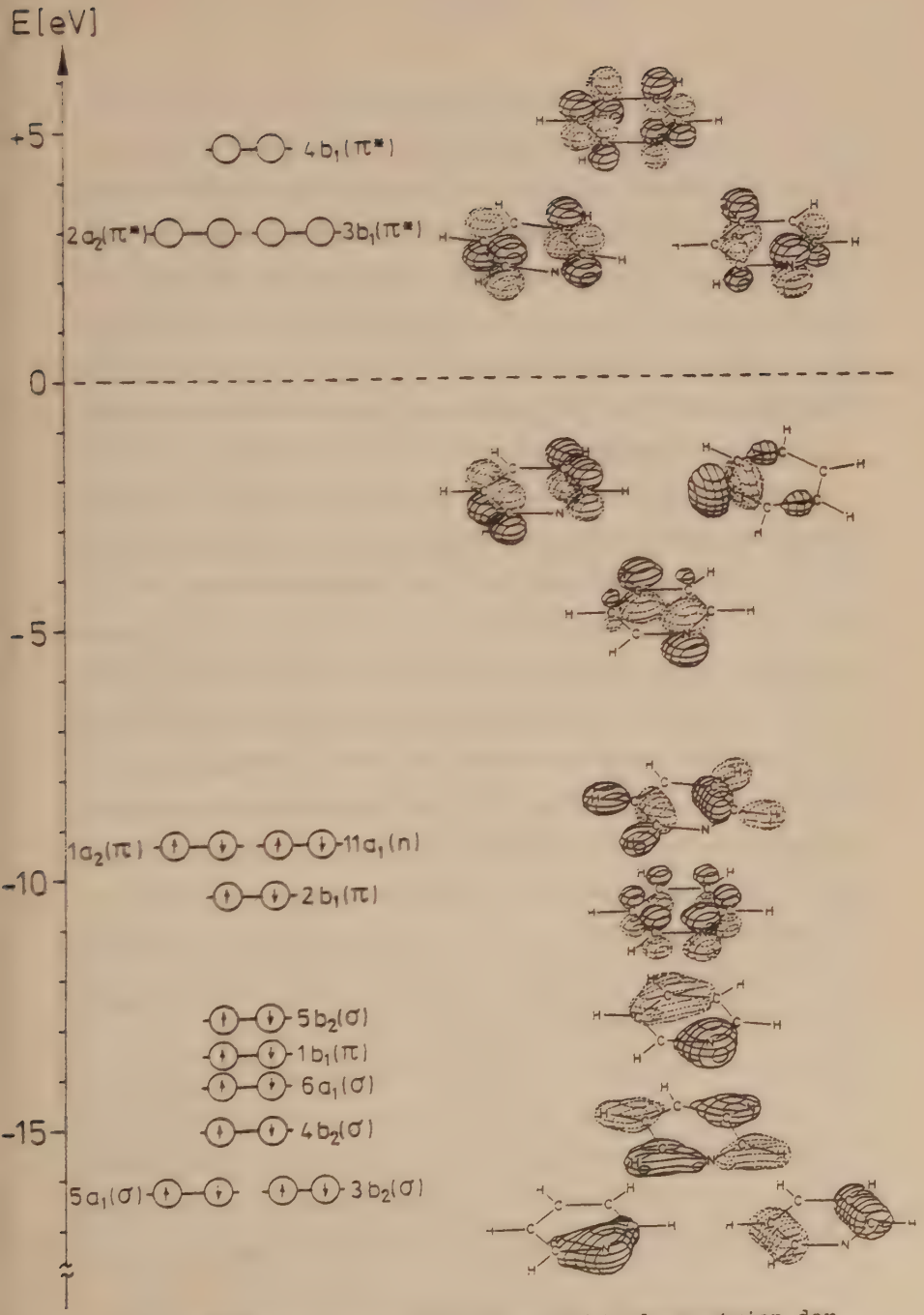
Figur 2o8: UPS He I (21.2eV) Differenzspektren (zur sauberen Fläche unter Berücksichtigung der Ag d-Band Dämpfung) von Pyridin auf einem bei 13oK getemperten Ag-Film. Beachte, daß die Emission aus den Pyridin-Orbitalen erst oberhalb 2L Py zu sehen ist!

N gebundenes Pyridin beträchtlich, und zwar bezüglich der Zahl der Pyridin Signale, ihren relativen Abständen zueinander und ihren Intensitäten. Im Moment des Phasenübergangs entsteht aus der "4-Peak-Struktur" eine schlecht aufgelöste "5-Peak-Struktur", da das "n" Orbital des Stickstoffs durch die Teilnahme an der chemischen Bindung zu höheren Bindungsenergien verschiebt, und damit nicht mehr mit dem Ag d-Band überlappt. Figur 2o8 zeigt UPS He I Differenzspektren von Pyridin, adsorbiert auf einem bei 13oK getemperten, porösen Ag-Film. Mit steigender Pyridin Dosis (Py Korrekturfaktor bereits berücksichtigt, siehe Abschnitt 2.2.5.2) bleibt die charakteristische "4-Peak-Struktur" über den gesamten Bedeckungsbereich erhalten. Es tritt keine drastische Änderung in der UPS Peakcharakteristik auf. Tabelle 21o zeigt einen Vergleich der Pyridin Ionisationspotentiale auf dem Ag-Film mit denen für π gebundenes Pyridin auf Ag(111) und für Pyridin in der Gasphase. Dieser Vergleich legt nahe, daß Pyridin auf unserem Ag-Film ebenfalls π gebunden vorliegt. Der Phasenübergang zur N gebundenen Spezies kann aufgrund der UPS Charakteristik ausgeschlossen werden. Er erscheint auch nicht vernünftig, da langreichweitige Wechselwirkungen, wie sie für diesen Phasenübergang erforderlich sind, durch die Gegenwart von Poren (bei den Tieftemperaturfilmen) und von Oberflächendefekten (bei Tief- und Hochtemperaturfilmen) stark gestört werden. Die Topographie der Ag-Filme begünstigt also die thermodynamisch stabilere π Spezies /2o7/.

Die in Tabelle 21o angegebenen elektronischen Bindungsenergien beziehen sich auf einsetzende Py Emission. Mit zunehmender Be-

Signal	Pyridin-Orbitale	Au-Film E_B^F	ΔE	Ag(111) E_B^F	ΔE	Gasphase I_v	ΔI
A	$3b_2$ σ_{CC} σ_{CH} $1b_1$ π_1	7.5	1.0	7.9	1.5	12.3	1.0
B	$6a_1$ σ_{CC} σ_{CN} $4b_2$ σ_{CH} σ_{CN}	8.7	1.5	9.4	1.5	14.1	1.8
C	$3b_1$ σ_{CC} $5a_1$ σ_{CN}	10.0	1.5	11.0	1.5	15.7	1.4
D	$4a_1$ σ_{CC} σ_{CH}	12.1		12.5		17.1	

Tabelle 2oo: Ionisationspotentiale in eV für chemisorbiertes Pyridin (bei verschwindender Bedeckung) auf einem bei 13oK getemperten Au-Film. Vergleichsdaten für π gebundenes,adsorbiertes Pyridin auf der Ag(111)-Oberfläche stammen aus der Arbeit von Christmann und Demuth /2o/. Die Zuordnung der Emissionsmaxima in den UP Spektren zu den Pyridin-Orbitalen und den Ionisationspotentialen in der Gasphase erfolgte unter Verwendung der Publikation von Niessen, Cederbaum und Diercksen /214/. Die obersten 3 besetzten Orbitale von Pyridin ($2b_1$ (π_2), $1a_2$ (π_3) und $11a_1$(n_N) sind in dieser Tabelle nicht berücksichtigt, da ihre energetische Lage mit dem Ag d-Band überlappt.

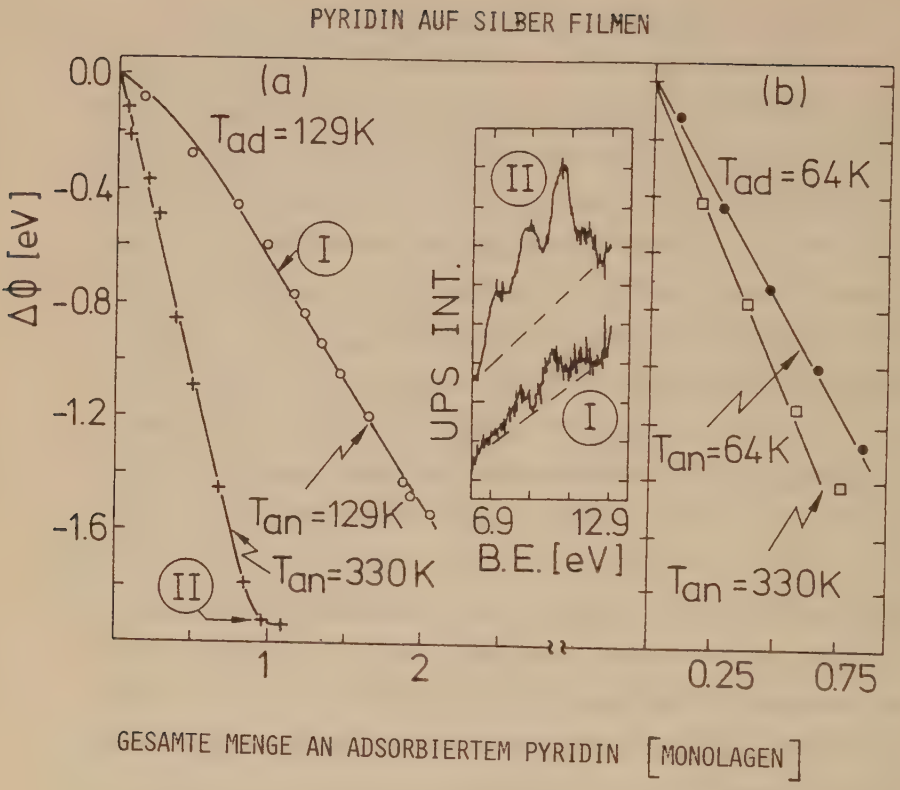


Figur 211: MO Schema von Pyridin /214/ und Orbitalgeometrien der höherenergetischen besetzten und der tiefliegenden unbesetzten Valenzorbitale /138/.

deckung verschieben alle Signale gleichmäßig um 4oo-5oo meV zu höherer Bindungsenergie. Bemerkenswert ist, daß die Emission aus den Pyridin-Orbitalen erst oberhalb 2L Py zu erkennen ist. Dies deutet bereits darauf hin, daß kleinere Py Dosen zur Adsorption von Pyridin in den Poren führt. Bei porösen Ag-Filmen (T_{an}<2ooK) werden mehr als 7.5L Pyridin zur Sättigung des Films (Poren und Oberfläche) mit 1 Monolage benötigt. Auf nicht porösen Ag-Filmen (T_{an}>2ooK) reichen schon 3.6L Pyridin zur Vervollständigung der 1. Schicht aus. Diese Dosis ist genauso hoch wie diejenige, die zum Erreichen von 1 Monolage Pyridin auf polykristallinem Silber /176/ notwendig ist. Abschließend wird noch darauf hingewiesen, daß die elektronische Bindungsenergie (E_B^F) der Pyridin Orbitale und ihre Verschiebung mit zunehmender Pyridin Bedeckung bei den porösen Filmen (T_{an}=13oK) und den nicht porösen Filmen (T_{an}=33oK) identisch ist. Der wesentliche Unterschied bezüglich der Pyridin Adsorption auf beiden Filmarten liegt darin, daß bei den porösen Filmen die Py Emission erst später (oberhalb ca. 2L Py) einsetzt, während bei den nicht porösen Filmen die Py Emission von Beginn an (ab o.5L Py) auftritt.

6.2.3.2 Austrittsarbeitsänderungen ($\Delta\Phi$)

Figur 214a) zeigt die Pyridin induzierten Austrittsarbeitserniedrigungen ($\Delta\Phi$) nach Dosierung sowohl eines flachen, nicht porösen Ag-Films (T_{an}=33oK), als auch eines porösen Ag-Films (T_{an}=129K) mit derselben Menge Pyridin bei 129K. Die gesamte Menge an adsorbiertem Pyridin ist angegeben in Einheiten der Monolagenkapazität eines flachen Films (T_{an}=33oK). 1 Monolage Pyridin erzeugt auf dem flachen, nicht porösen Ag-Film (T_{an}= 33oK) eine Austrittsarbeitserniedrigung von 1.9 eV. Dieser Wert befindet sich in exzellenter Übereinstimmung mit demjenigen, den Eesley /176/ auf einer polykristallinen Ag-Folie nach Adsorption von 1 Monolage Pyridin erzielte. Für jede beliebige Bedeckung mit Pyridin ist die Austrittsarbeitsverminderung auf dem porösen Ag-Film viel langsamer als auf dem flachen Film. Das Äquivalent einer Monolage Pyridin erzeugt auf dem porösen Film nur 33 % der Austrittsarbeitserniedrigung auf dem flachen Film. Die entsprechenden Pyridin UPS Spektren sind ebenfalls in Figur 214a) eingetragen. Das Py UPS Signal auf dem flachen Ag-Film ist annähernd 3 mal größer als dasjenige auf dem porösen Ag-Film in Übereinstimmung mit den $\Delta\Phi$ Ergebnissen. Figur 214a) zeigt auch, daß nach Adsorption von 2.5 Monolagen Pyridin auf dem porösen Film dieselbe Austrittsarbeitserniedrigung wie auf dem flachen Film nach Adsorption von 1 Monolage Pyridin erreicht wird. Die $\Delta\Phi$ Messungen deuten damit darauf hin, daß die Menge an Pyridin, die in den Poren adsorbiert wird, etwa einem Äquivalent von 1.5 Monolagen Pyridin

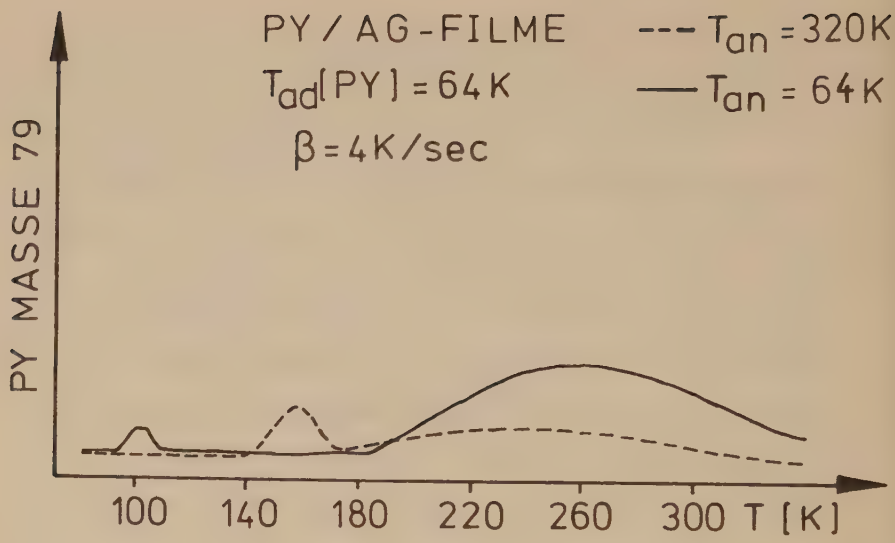


Figur 214: Pyridin induzierte Austrittsarbeitserniedrigung als Funktion der gesamten Menge an adsorbiertem Pyridin. 1 Monolage (ML) Pyridin entspricht der Kapazität eines Filmes, der bei 33oK getempert wurde, also keine Poren mehr enthält. a) Adsorption von Pyridin bei 129K auf Filmen, die bei 33oK bzw. 129K getempert wurden. Zusätzlich sind Pyridin UPS Signale abgebildet, die den Punkten I und II auf den $\Delta\varphi$ Kurven entsprechen. b) Adsorption von Pyridin bei 64K auf Filmen, die bei 33oK bzw. 64K getempert wurden.

entspricht. Figur 214b) zeigt die Pyridin induzierte Austrittsarbeiterniedrigung bei 64K auf einem flachen und einem porösen Film. Hier sind die beiden Kurven wesentlich näher zusammen als nach Adsorption bei 129K. Offenbar sind die adsorbierten Pyridin Moleküle bei 64K nicht mobil genug, um in die Poren zu diffundieren, wo sie keinen Beitrag zu $\Delta\varphi$ leisten. Der unterschiedliche Verlauf der $\Delta\varphi$ Kurven nach Pyridin Adsorption bei 129K und 64K scheint also durch die unterschiedliche Beweglichkeit von Pyridin bei den beiden Temperaturen bedingt zu sein. Die Koadsorptionsexperimente von Pyridin mit Xenon in Abschnitt 6.2.4 werden dieses Argument weiter unterstützen.

6.2.3.3 TDS-Untersuchungen

Figur 216 zeigt 2 typische thermische Desorptionsspektren von Pyridin von einem flachen Ag-Film (T_{an}=33oK) und einem porösen Ag-Film (T_{an}=64K). Die Pyridin Desorption von dem flachen Film setzt bei 15oK mit einem scharfen Signal ein, an das sich ein relativ breites Desorptionsplateau mit einem breiten Maximum bei ~ 26oK anschließt. Die Desorption von dem flachen Ag-Film entspricht vollkommen derjenigen von Pyridin auf polykristallinem Ag /176/ auf Ag-Inseln /216/ und auf Ag(11o) /2o8,217/. Das Signal bei 15oK ist schwach gebundenem, physisorbiertem Pyridin von der 1. Schicht zuzuordnen, während das breite Signal bei 26oK auf chemisorbiertes Pyridin zurückzuführen ist. Adsorbiert man mehr als 1 Schicht Pyridin auf der Oberfläche, so erfolgt die Desorption der 2. Schicht Pyridin bei ~ 1ooK



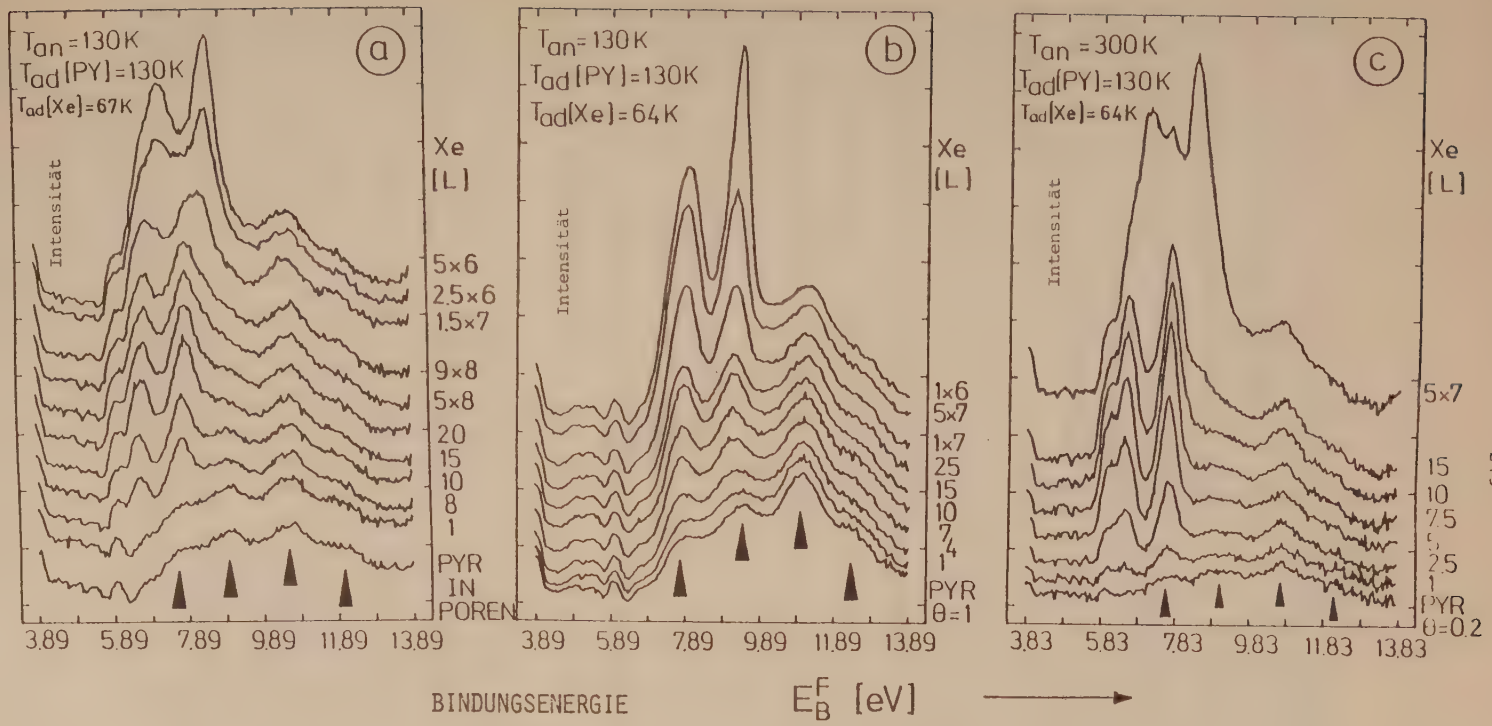
Figur 216: TDS Spektren von Pyridin auf einem porösen und einem flachen Ag-Film. In beiden Fällen beträgt die Adsorptionstemperatur 64K und die Heizrate ß=4K/sec.. Beide Filme wurden mit Pyridin gesättigt (beim Tieftemperaturfilm: Poren und Oberfläche, beim Hochtemperaturfilm: Oberfläche).

(siehe Figur 216). Die Pyridin Desorption von dem porösen Film (T_{an}=64K) setzt bei 2ooK ein, ist sehr breit und flacht erst oberhalb 3ooK merklich ab. Die beiden Haupt-Desorptionsmaxima von Pyridin der 1. Schicht auf dem flachen und porösen Film sind ca. 1ooK voneinander getrennt. Unter Verwendung von Gleichung 192 errechnet sich damit eine um ~ 6 kcal/Mol höhere Adsorptionsenergie für Pyridin auf dem porösen Film (ca. 15 kcal/Mol). Die Desorption bei den hohen Temperaturen wird der Desorption von Pyridin aus den Poren heraus zugeordnet. Diese Interpretation wird durch neueste Ergebnisse von Seki und Chuang unterstützt /215/; sie fanden auf einem getemperten Ag-Film (T_{an}=3ooK) die Pyridin Desorption bei 15oK (physisorbiertes Pyridin), auf dem porösen Film (T_{an}=9oK) erfolgte die Desorption bei 23oK-24oK (Pyridin in sogenannten "cavities"). Abschließend wird darauf hingewiesen, daß die Pyridin TDS Messungen unmittelbar nach den UPS Messungen durchgeführt wurden. Die Bedeckung der einzelnen Filme mit Pyridin vor Aufnahme der TDS Spektren entspricht daher jeweils der Py Sättigung der betreffenden Filme. Beim flachen, nicht porösen Ag-Film (T_{an}=33oK) wird 1 Monolage Pyridin (ermittelt aus UPS und $\Delta\varphi$) zur Sättigung der Oberfläche benötigt, beim porösen Ag-Film braucht man 2.4 Monolagen Pyridin zur Sättigung der Oberfläche und der Poren. Die quantitative Auswertung der TDS Spektren liefert ein Py Signalverhältnis von 2.4:1 (poröser Film: flacher Film), und zeigt damit - genauso wie die $\Delta\varphi$ Ergebnisse (Abschnitt 6.2.3.2) - daß die Kapazität der Poren bezüglich Pyridin Adsorption ~ 1.4 Monolagen beträgt.

6.2.4 Koadsorption von Xenon mit Pyridin

6.2.4.1 UPS und TDS-Ergebnisse

Figur 219 zeigt UPS He I (21.2eV) Differenzspektren (zur sauberen Fläche) von Xenon, das auf verschiedenen mit Pyridin vorbelegten Ag-Filmen adsorbiert ist. Diese Spektren sehen auf den ersten Blick sehr kompliziert aus und sollen daher im einzelnen ausführlich besprochen werden. Bei den Spektren in Figur 219a) handelt es sich um einen porösen Ag-Film (T_{an} = 13oK), bei dem die Poren, ebenfalls bei 13oK, mit Pyridin sukzessive gefüllt wurden. Bei 13oK ist die Diffusionsrate von Pyridin in die Poren relativ hoch (Kapitel 6.2.4.2). Als Indikator für das Auffüllen der Poren wird $\Delta\Phi$ verwendet. Solange die Poren noch nicht vollständig gefüllt sind, induziert Pyridin keine Austrittsarbeitserniedrigung. Werden die oberen Bereiche der Poren und die Oberflächendefekte mit Pyridin populiert, so setzt die Austrittsarbeitserniedrigung ein. Hier wird die Pyridin Adsorption nach Erreichen von $\Delta\Phi$ = -5oo meV abgebrochen. Da die maximale Austrittsarbeitserniedrigung 1.9 eV beträgt, entspricht dies einer zusätzlichen Pyridin Bedeckung auf der Oberfläche von Θ_{Py} = o.25 ML nach vollständiger Füllung der Poren. Die unterste Kurve in Figur 219a) zeigt deutlich die entsprechenden 4 Signale bei 7.5 eV, 9.1 eV, 1o.6 eV und 12.1 eV aus den Pyridin Orbitalen( ). Auf dieses System wird anschließend Xenon bei 67K mit sukzessiven Dosen adsorbiert. Schon ab kleinen Dosen ist die typische Xe $5p_{3/2,1/2}$-Peakstruktur zu erkennen. Die Poren sind mit Pyridin blok-



Figur 219: UPS He I (21.2eV) Differenzspektren (zur sauberen Fläche) von Xenon und Pyridin auf verschieden präparierten Ag-Filmen: a) poröser Film, Py Vorbelegung in den Poren; b) poröser Film, vollständige Py Vorbelegung; c) flacher Film, partielle Py Vorbelegung; nähere Beschreibung erfolgt im Text.

kiert, Xenon adsorbiert daher von Beginn an auf der Oberfläche. Die Bindungsenergie des Xe $5p_{1/2}$-Signals beträgt bei einsetzender Emission $E^{F}_{B,o}$ = 7.74 eV. Die Halbwertsbreite des $5p_{1/2}$-Peaks ist relativ groß (FWHM=o.7o eV), mit zunehmender Xe Bedeckung verschiebt das Xenon $5p_{1/2}$-Signal innerhalb der 1. Schicht um o.12 eV zu höherer Bindungsenergie. Die Intensität des Xenon $5p_{1/2}$-Signals bei Sättigung der 1. Schicht beträgt nur ca. 35 % derjenigen Intensität, wie sie beim Erreichen der 1. Monolage auf dem glatten 42oK Ag-Film vorliegt. Die Pyridin Vorbelegung der Fläche verhindert also die Ausbildung der hexagonalen Xe Struktur. Ab einem stationären Druck von $1.5x1o^{-7}$ Torr Xe wird die 2. Lage Xenon auf diesem System erzeugt. Die Separation zwischen 1. und 2. Schicht Xenon bezüglich des $5p_{1/2}$-Signals beträgt o.6o eV, wie bei der Pyridin-freien, porösen Ag-Oberfläche. Die $5p_{1/2}$-Halbwertsbreite in der 2.Schicht ist wiederum etwas kleiner (FWHM=o.6o eV) als in der 1. Schicht. Das koadsorbierte Xenon erzeugt innerhalb der 1. Lage nur eine Austrittsarbeitserniedrigung von 21o meV, die durch die verminderte Xe Bedeckung bedingt ist.

Das Pyridin Signal bei 1o.6 eV überlappt energetisch nicht mit den beiden Xe Signalen $5p_{3/2}$ und $5p_{1/2}$. Wird dieses Pyridin Signal als Maß für die relative Pyridin Bedeckung verwendet /171/, so stellt man fest, daß die Pyridin Emission keine Dämpfung nach Xenon Adsorption in der 1. Schicht zeigt. Auch dies unterstützt, daß sowohl Pyridin als auch Xenon nebeneinander in der 1. Schicht auf der Ag-Oberfläche vorliegen, was bereits aufgrund der Xe $\Delta\Psi$ Ergebnisse postuliert wurde. Wie aus den

Spektren in Figur 219a) zu erkennen ist, wird die Emission aus den Pyridin Orbitalen auch nach Adsorption von Xenon in der 2. Schicht bei höheren Xe Partialdrucken ($\geq 1.5 \times 10^{-7}$ Torr Xe) nicht gedämpft. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die Adsorption von Xenon in der 2. Schicht bevorzugte Plätze kennt, da nur das Xenon Signal, aber nicht das Pyridin Signal (bei 10.6 eV), in der 1. Schicht gedämpft wird. Die Wechselwirkung Xenon-Xenon scheint also etwas günstiger zu sein als Xenon-Pyridin. In der Tat zeigen thermische Desorptionsmessungen unter identischen Bedingungen, daß sich die 2. Schicht Xenon sehr empfindlich bezüglich seiner Unterlage (1. Schicht) verhält. Belegt man einen glatten Ag-Film mit 1 Schicht Pyridin und adsorbiert man anschließend bei 55K Xenon auf diesem Pyridin, so desorbiert Xenon (von der 2. absoluten Lage) bei knapp 70K. Wird ein anderer flacher Ag-Film (T_{an}>200K) mit 2 Schichten Xenon belegt, so desorbiert die 2. Xe Schicht bei höherer Temperatur (74K).

In Figur 219b) ist in der untersten Kurve das Pyridin Spektrum einer vollständig mit Pyridin belegten Ag-Oberfläche abgebildet. Zunächst wird wieder das Porenvolumen bei 130K mit Pyridin gefüllt, anschließend die Oberfläche vollständig mit 1 Monolage Pyridin bis zur maximalen Austrittsarbeitserniedrigung gesättigt. Xenon wird auf dieser Pyridin Unterlage nach sukzessive steigenden Dosen von Beginn an bei 64K beobachtet. Die anfängliche Bindungsenergie des $5p_{1/2}$-Signals beträgt $E^{F}_{B,o}$ = 9.0 eV (FWHM=0.7eV) und verschiebt mit zunehmender Bedeckung

um o.17 eV zu höheren Werten. Xenon auf Pyridin erzeugt keine weitere Austrittsarbeitserniedrigung mehr. Die Emission aus den Pyridin-Orbitalen wird mit steigender Xenon Bedeckung sukzessive gedämpft, bis nach Erreichen der Xe-Sättigung, d.h. also bei vollständiger Belegung der Pyridin Unterlage mit Xenon, das Pyridin Signal bei 1o.6 eV nur noch 55 % seiner ursprünglichen Intensität besitzt. Die Adsorptionsenergie von Xenon auf Pyridin [T_{des}=7oK] ist wesentlich geringer als von Xenon auf Silber [T_{des}=1ooK) (α_{II} Zustand/Tabelle 198)]. Dies zeigt sich auch durch die Tatsache, daß bei nur partieller Vorbelegung der porösen Ag-Oberfläche mit Pyridin (Figur 219a)) Xenon (auf Ag) bereits bei einem konstanten Xe Partialdruck von $9x1o^{-8}$ Torr die 1. Schicht sättigt, während bei vollständiger Belegung der porösen Ag-Oberfläche mit Pyridin (Figur 219b)) die Xe Deckschicht (auf Pyridin) erst bei einem konstanten Partialdruck von $1x1o^{-6}$ Torr Xe gesättigt ist.

Die UPS Spektren in Figur 219c) ähneln wieder denjenigen in Figur 219a). Es handelt sich hier um einen <u>nicht</u> porösen Ag-Film (T_{an}=3ooK), der bei 13oK mit Pyridin bis zu einer ungefähren Bedeckung von $\Theta_{py} \approx$ o.2o ML vorbelegt wird. Die Py Vorbelegung auf der Oberfläche entspricht also derjenigen von Spektrum a), nur daß es sich jetzt um einem flachen, nicht porösen Ag-Film handelt, der wiederum sukzessive mit steigenden Xe Dosen nachbelegt wird. Die Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie beträgt bei einsetzender Emission $E^{F}_{B,o}$=7.7oeV (FWHM=o.7oeV) und verschiebt bis zur Sättigung der 1. Lage wieder nur um

o.1o eV zu höheren Werten. Ab einem stationären Xe Druck von $5x1o^{-7}$ Torr wird die 2. Lage Xenon populiert, die um o.68 eV gegenüber der 1. Lage Xe verschoben ist. Die $5p_{1/2}$-Halbwertsbreite in der 2. Schicht ist wiederum etwas kleiner (FWHM = o.6o eV) als in der 1. Schicht. Xenon erzeugt innerhalb der 1. Lage eine Austrittsarbeitserniedrigung von 39o meV bei Sättigung. Ohne Pyridin Vorbelegung beträgt die maximale Austrittsarbeitsänderung von Xenon auf einem flachen, nicht porösen Ag-Film 53o meV (Abschnitt 6.2.2.2). Die Auswertung der Xe $5p_{1/2}$-Intensität bei Sättigung der 1. Lage Xenon zeigt, daß nur 55 % derjenigen Intensität erreicht wird, wie sie beim 42oK Ag-Film vorliegt. Pyridin Vorbelegung verhindert also auch hier die lückenlose Ausbildung der typischen hexagonalen Xenon Struktur. Der kleinere Xe induzierte $\Delta\varphi$ Wert ist also wieder ein Bedeckungseffekt. Das Pyridin Signal bei E_B^F = 1o.6 eV wird bis zur Vervollständigung der 1. Lage Xenon nicht gedämpft. Nach Xenon Adsorption in der 2. Schicht wird selektiv nur das Xe 5p-Signal gedämpft (siehe oberstes Spektrum in Figur 219c)) während die Pyridin Emission weiterhin ungedämpft bleibt. Dies weist wieder auf selektive Xe Adsorption (in der 2. Schicht) <u>auf</u> Xenon und nicht auf Pyridin hin, genauso wie man es aufgrund der bisherigen Ergebnisse erwartet. Abschliessend sei noch auf folgendes hingewiesen: Würde Xenon in der 2. Schicht von Beginn an gleichmäßig verteilt auf Xenon <u>und</u> Pyridin adsorbieren, dann müßte ein 2. Satz von Xe 5p-Signalen bei ~ 1.45 eV höherer Bindungsenergie auftreten. Diese 1.45 eV spiegeln den Unterschied in der <u>lokalen</u> Austrittsarbeit zwi-

schen Pyridin-bedeckten Flächen [$\Delta\varphi_{max}$(Py) = - 1.9 eV (siehe Figur 214)] und Xenon-bedeckten Flächen [$\Delta\varphi_{max}$(Xe) = - o.45 eV (siehe Figur 188)] wieder. Das Fehlen eines 2. Satzes von Xe $5p_{3/2,1/2}$-Signalen in der 2. Schicht Xenon zeigt eindeutig, daß nur 1 Adsorptionszustand, nämlich Xenon auf Xenon, vorliegt.

Tabelle 225 zeigt die verschiedenen Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergien (E_B^F) auf den diversen Ag-Substraten (mit und ohne Pyridin Koadsorption). Werden diese Bindungsenergien mit der Austrittsarbeit (φ) der jeweiligen flachen Unterlage korreliert, so ergibt die Summe von $E_B^F + \varphi$ ($=E_B^V$) meistens den bisher immer gemessenen Wert von 12.2$\pm$o.2eV (siehe auch Kapitel 4.2.4 und 5.2.3.3). Der konstante Wert von E_B^V ist beim System Xe/Ag streng erfüllt, wenn das betreffende Ag-Substrat flach ist, d.h. keine Poren enthält. Oberhalb 25oK getemperte Ag-Filme und Ag-Einkristalle (siehe ebenfalls Tabelle 225) erfüllen diese Bedingung. Im Gegensatz dazu ist auf porösen Ag-Filmen E_B^V (Xe $5p_{1/2}$) = 11.5 $\pm$ o.o8 eV, und damit ein halbes Elektronenvolt kleiner als auf allen bisher untersuchten Systemen. Diese niedrigere Xe-Bindungsenergie (E_B^V) ist an die Existenz der Poren gekoppelt; partielle oder vollständige Vorbelegung der Poren mit Pyridin hat keinen Einfluß auf E_B^V (Xe $5p_{1/2}$). Derzeit kann noch keine beweisbare Erklärung für diesen Effekt angegeben werden. Die wichtigste Größe, nämlich die lokale Austrittsarbeit in den Poren kann über die elektronische Bindungsenergie von adsorbiertem Xenon nicht ermittelt werden, da die ersten Xe-Atome in den Poren im UPS Spektrum "unsichtbar" sind.

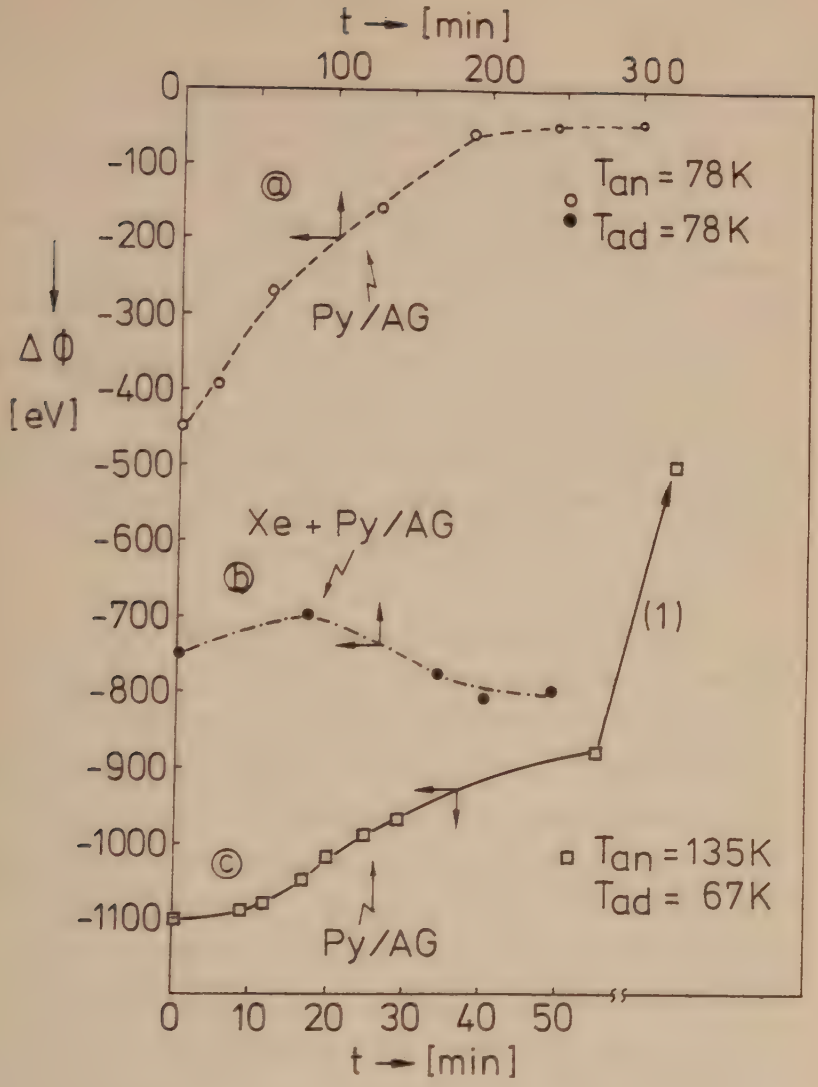
Probe	φ [eV]	$E_B^F(5p_{1/2})$ [eV]*	$E_B^V = E_B^F + \varphi$ [eV]
58K Ag-Film	4.24	7.3o	11.54
1ooK Ag-Film	4.29	7.26	11.55
12oK Ag-Film	4.34	7.13	11.47
13oK Ag-Film	4.36	7.22	11.58
13oK Ag-Film (+Pyridin in d.Poren + Θ_{Py} (Oberfläche) = o.25 ML)	3.84	7.74	11.58
13oK Ag-Film (Belegung d. Poren u.d. Oberfläche m. 1 ML Py).	2.55	9.oo	11.55
25oK Ag-Film	4.55	7.49	12.o4
3ooK Ag-Film	4.65	7.35	12.oo
3ooK Ag-Film (+ partielle Py Vorbelegung: Θ_{Py} = o.2o ML)	4.3o	7.7o	12.oo
Ag(1oo)	4.65	7.45	12.1o
Ag(111) /195/	4.75	7.45	12.2o

Tabelle 225: Korrelation zwischen der Austrittsarbeit φ der unterschiedlich getemperten Ag-Filme und Ag-Einkristalle (ohne und mit Pyridin Vorbelegung) und der Xe $5p_{1/2}$-Bindungsenergie. Man beachte die unterschiedlichen, aber in sich konstanten Werte von E_B^V bei porösen und nicht porösen Substraten!
*Angegeben ist jeweils die Bindungsenergie bei beginnender, detektierbarer Xe Emission (die Xe Emission aus den Poren ist nicht detektierbar).

6.2.4.2 Oberflächendiffusion von Pyridin

Anhand von 3 repräsentativen Experimenten wird die Oberflächen-Migration von Pyridin in die Poren demonstriert.

a) In Kurve a) von Figur 227 handelt es sich um die Adsorption und Diffusion von Pyridin bei 78K auf einem Ag-Film, der bei derselben Temperatur getempert wurde. Der Oberfläche wurde hier eine Menge Pyridin angeboten, die zu einer Austrittsarbeiterniedrigung von 45o meV führte, d.h. Θ_{Py} = o.25 ML auf der Oberfläche. Dies ist der Referenzwert bei t=O Min. Als Funktion der Zeit beobachtet man nun eine stetige Abnahme von $\Delta\varphi_{Py}$, d.h. $\Delta\varphi_{Py}$ nähert sich langsam dem ursprünglichen Wert $\Delta\varphi_{Py}$ = O. Da die Desorption von Pyridin bei dieser Temperatur vollständig ausgeschlossen werden kann (siehe Abschnitt 6.2.3.3), ist diese Abnahme von $\Delta\varphi_{Py}$ auf die Diffusion von Pyridin von der Oberfläche in die Poren zurückzuführen. Da die Kapazität der Poren bezüglich der Pyridin Adsorption 1.4-1.5 Monolagen beträgt,(Kapitel 6.2.3.2 und 6.2.3.3) haben die o.25 Monolagen Pyridin, die sich bei t=O Minuten auf der Oberfläche befanden, in den Poren genügend Platz. Nach knapp 2oo Minuten beträgt die Pyridin induzierte Austrittsarbeiterniedrigung nur noch knapp 1oo meV. Die Konstanz dieses Wertes mit der Zeit zeigt, daß der weitaus größte Teil des ursprünglich adsorbierten Pyridins in die Poren gewandert ist. Ein kleiner Teil scheint an besonders günstigen Plätzen auf der Oberfläche festgehalten zu werden, und für das



Figur 227: Variation der Pyridin induzierten Austrittsarbeitsänderungen ($\Delta\varphi$) als Funktion der Zeit nach Adsorption einer fixen Menge Pyridin auf den porösen Ag-Filmen. Man beachte die unterschiedliche Zeitskala!

konstante $-\Delta\varphi_{Py} \approx 60$ meV verantwortlich zu sein.

b) In Kurve b) der Figur 227 handelt es sich um eine Koadsorption von Xenon und Pyridin bei 78K auf einem Ag-Film, der bei derselben Temperatur vorher getempert wurde. Vor der Pyridin Adsorption wurden die Poren mit Xenon (7L) gefüllt. Anschliessend wurde auf der Oberfläche Pyridin bis zu einem $\Delta\varphi_{Py}$ Wert von -750 meV (t=0 Min.) adsorbiert. Kurve b) zeigt, daß die Diffusion von Pyridin in die Poren durch das dort befindliche Xenon inhibiert wird. Im wesentlichen bleibt die Austrittsarbeit über 250 Minuten hin konstant.

c) In Kurve c) der Figur 227 erfolgt die Adsorption von Pyridin bei 67K auf einem Ag-Film, der vorher bei 135K getempert wurde. Die Prozedur ist dieselbe wie bei den zwei vorangegangenen Experimenten, bei t=0 Minuten beträgt die Pyridin induzierte Austrittsarbeitserniedrigung 1100 meV. Beachtenswert ist in diesem Fall die unterschiedliche Zeitskala. Nach 60 minütiger Diffusion bei 67K hat $\Delta\varphi_{Py}$ nur $\sim$ 200 meV abgenommen. Dann wird die Probe bis auf 130K mit einer konstanten Heizrate von β=4K/sec erwärmt [Schritt (1) in Kurve c)] und anschließend wieder auf 67K abgekühlt. Die Austrittsarbeit hat sich in knapp 1 Minute um ca. 400 meV (= 0.20 ML) geändert. Thermische Desorption von Pyridin bei 130K kann ebenso ausgeschlossen werden (Abschnitt 6.2.3.3) wie strukturelle Umordnungen des Ag-Films beim Erwärmen auf 130K, da die Probe schon vor der Pyridin Adsorption längere Zeit bei 135K getempert worden ist.

Die drastische Abnahme in der Austrittsarbeit ist daher auf die schnelle Diffusion von Pyridin in die Poren bei 13oK zurückzuführen.

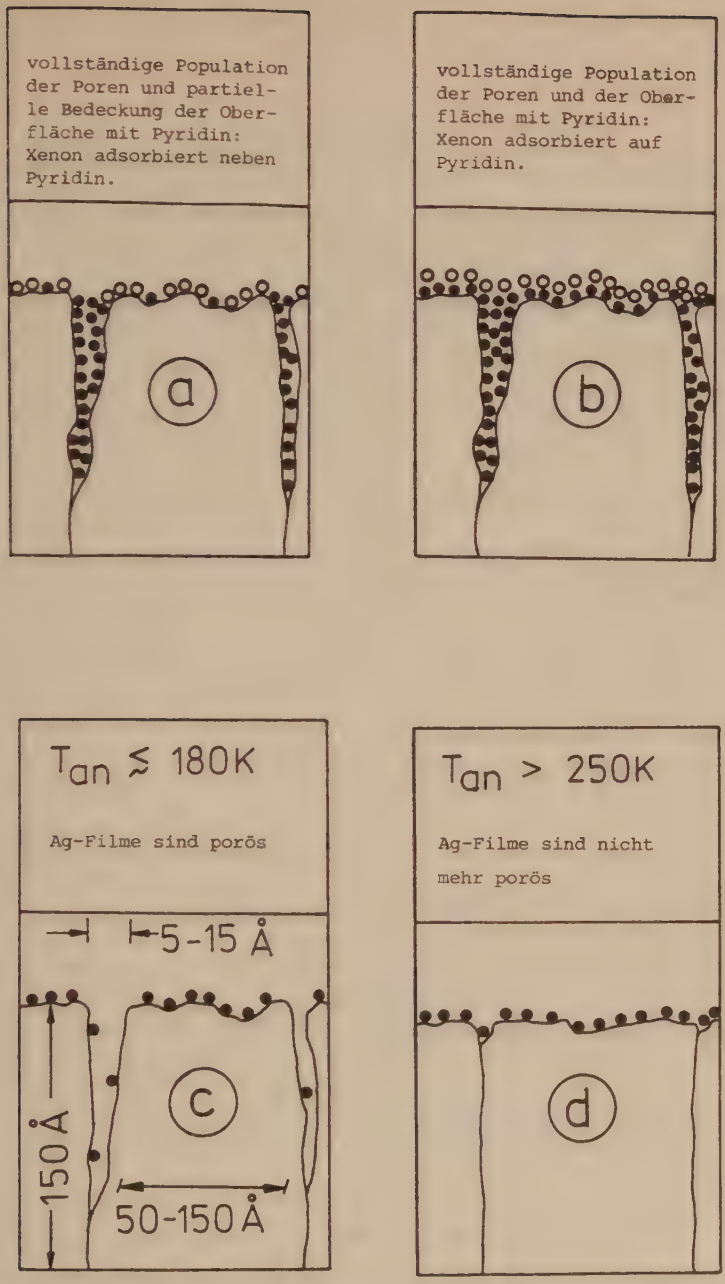
6.3 Diskussion

6.3.1 Porösität der Ag-Filme

Nach Xenon Adsorption bei 58K auf Ag-Filmen, die bei Temperaturen unterhalb 17oK getempert wurden, wird kein Xe Signal im UPS, AES und $\Delta\Phi$ für Dosen bis zu 7L beobachtet. Nur bei Filmen, die oberhalb 25oK getempert worden sind, werden die Xe Atome mit den Methoden der Elektronenspektroskopie von Beginn an (<1L) detektiert. Berücksichtigt man die kinetischen Energien der Xe Photoelektronen (~ 9eV) und der Xe Augerelektronen (~ 53o eV), muß geschlossen werden, daß Xenon unterhalb der Oberfläche verschwindet, und zwar in tiefen interkristallinen Poren. Diese Schlußfolgerung ist konsistent mit der ungewöhnlich hohen Desorptionstemperatur der Xe Atome von diesen porösen Ag-Filmen, da innerhalb der Poren die Xe Atome hoch koordiniert zum Substrat vorliegen. Unsere Ergebnisse zeigen, daß zwischen 17oK und 25oK die Struktur der Ag-Filme drastisch geändert wird. Die Poren heilen in diesem Temperaturbereich durch Selbstdiffusion /2o2/ von Ag-Atomen aus. Sie werden allmählich mit Ag-Atomen gefüllt, bis sie oberhalb 25oK nicht mehr nachweisbar sind. Allpress und Sanders /2o3/ stellten schon vor knapp 2o Jahren fest, daß Ag-Filme präpariert auf Glas bei 21oK, eine drastische Abnahme im elektri-

schen Widerstand erfahren, wenn man sie, von tiefen Temperaturen ausgehend, thermisch behandelt. Diese Änderung des elektrischen Widerstandes ist sicherlich mit dem Ausheilen der Poren verbunden.

Da die hier verwendeten Ag-Filme eine durchschnittliche Dicke von 15oÅ besitzen, ist dadurch die maximale Porentiefe vorgegeben. Die minimale Porentiefe ergibt sich aus den Ergebnissen des Abschnittes 6.2.2.5. Aus TDS und AES wurde dort ermittelt, daß die Filme mindestens 5oÅ dick sein müssen, um Xenon "unsichtbar" zu machen. Die Breite der Poren darf sicher einen gewissen Wert nicht überschreiten, andernfalls müßte auch bei sehr tiefen Poren Xe mit elektronenspektroskopischen Methoden nachweisbar sein. Für eine Abschätzung der porösen Anteile gegenüber den "flachen", porenfreien Bereichen, werden die UPS Koadsorptionsergebnisse von Xe und Py (Abschnitt 6.2.4.1) verwendet: Vergleicht man die beiden Xe Spektren in Figur 219 a) und b), so erkennt man die unterschiedliche Intensität des Xe $5p_{1/2}$-Signals in beiden Fällen. In Figur 231a) ist schematisch die Situation von Figur 219a) dargestellt. Die Poren sind vollständig mit Pyridin gefüllt, außerdem ist die Ag-Oberfläche mit o.25 ML Pyridin (ermittelt über $\Delta\Phi_{Py}$) belegt. Xenon adsorbiert hier nicht auf Pyridin, sondern auf Silber (neben Pyridin), wie bereits in Kapitel 6.2.4 erwähnt wurde. Die Intensität des Xe $5p_{1/2}$-Signals bei Sättigung der 1. Schicht (nach Untergrundsubtraktion und Kalibration) ist hier ein relatives Maß für die "flachen", nicht porösen, Pyridin freien Bereiche der Ag-Oberfläche. Figur 231b) korrespondiert

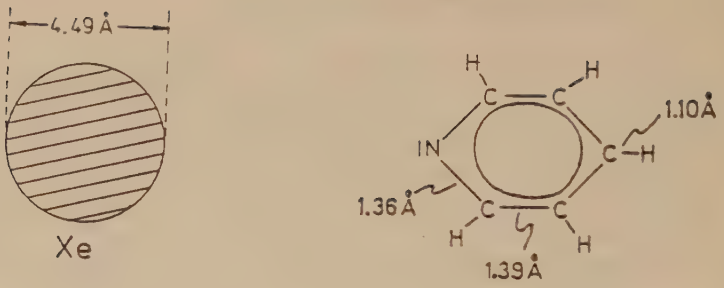


Figur 231: a)+b) quantitatives Koadsorptionsexperiment von Pyridin (●) und Xenon (O) führt zusammen mit Xe TDS-Ergebnissen zur Bestimmung von c) Porentiefe, -breite und -abstand. Oberhalb von 21o-25oK werden die Poren durch rasche Oberflächendiffusion von Ag zerstört d).

mit Figur 219b). Jetzt sind die Poren und die Oberfläche vollständig mit Pyridin belegt, koadsorbiertes Xenon sitzt folglich auf Pyridin. Die Intensität des Xe $5p_{1/2}$-Peaks bei Sättigung der Xe-Deckschicht ist in diesem Fall ein Maß für die gesamte Ag-Oberfläche, also "flache" Bereich plus Porenmündungen (siehe Figur 231b). Die Auswertung der beiden Xe Intensitäten ergibt ein Verhältnis von flachen Bereichen: Poren = 9:1.
Aus Xe TDS Messungen weiß man, daß die Kapazität poröser Filme 2.8 mal höher ist als diejenige von nicht porösen Ag-Filmen. Die Kapazität der Poren selbst beträgt also ~ 1.8 ML. Bei einem angenommenen Abstand von 5o-15oÅ der Poren zueinander, ergibt sich die Maximalbreite der Poren zu 15Å. Die Minimalbreite der Poren muß 5Å betragen, aufgrund des Durchmessers eines Xe Atoms (4.5Å). Die Werte für Porentiefe, -breite und -abstand in Figur 231c) sind repräsentativ für die hier verwendeten Ag-Filme. Durch Variation des Substrates, der Verdampfungsrate, der Substrattemperatur und der Filmdicke, ist die Erzeugung anderer Porendimensionen möglich.
Basierend auf den hier vorgestellten Ergebnissen werden derzeit "in situ" SERS Messungen von Pyridin auf porösen Ag-Filmen vorbereitet. Insbesondere soll das Porenkonzept durch "SERS-Blockierexperimente" getestet werden /25o/.

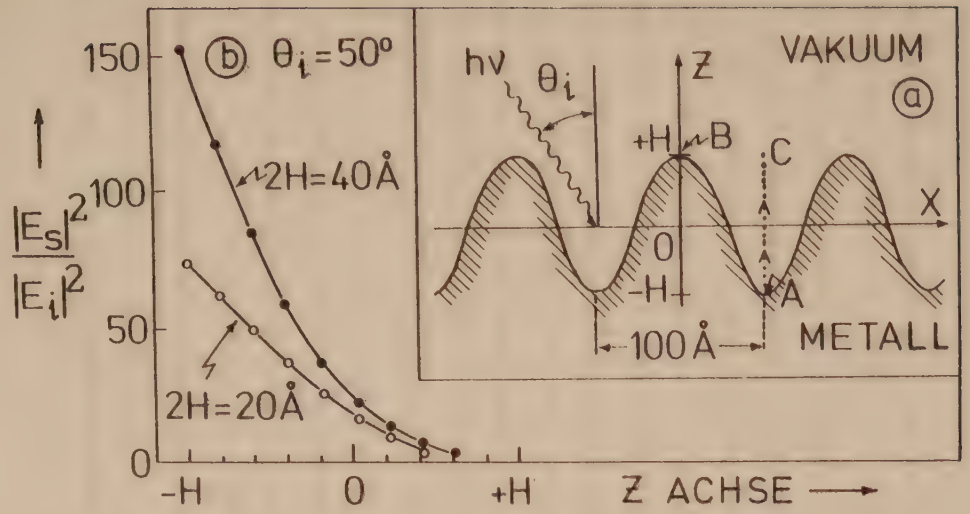
6.3.2. Bedeutung der Poren für SERS

Die UPS, TDS und $\Delta\varphi$ Ergebnisse von Pyridin (Abschnitt 6.2.3) sowie die Pyridin Diffusionsexperimente (Abschnitt 6.2.4.2) zeigen, daß unter den SERS-Bedingungen von Pyridin auf Ag-Filmen sich die Pyridin Moleküle innerhalb der Poren aufhalten. Die atomaren Dimensionen der Poren sind in jedem Fall dazu geeignet, Pyridin Moleküle aufzunehmen, da Pyridin und Xenon sich nur um ca. 2o % bezüglich ihres Durchmessers (Figur 234) unterscheiden. Die bisher publizierten SERS Daten von Pyridin auf kalt präparierten Ag-Filmen zeigen, daß die größte Raman-Verstärkung bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage auftreten (siehe z.B. die Arbeiten von Seki /178/, Wood /192/ und Pockrand /232/). Es handelt sich also genau um den Bedeckungsbereich, bei dem die Poren mit Pyridin populiert werden. Voraussetzung ist natürlich, daß die Pyridin Adsorptionstemperatur genügend hoch ist, so daß die Diffusion von Pyridin in die Poren in vernünftigen Zeiträumen möglich ist. Seki /179, 181/ fand heraus, daß im Pyridin Submonolagenbereich auf kalt präparierten Ag-Filmen die SERS Aktivität von Pyridin eine Funktion der Temperatur ist. Während bei 1oK die SERS Aktivität auf dem porösen Film noch nicht vorhanden ist, erreicht sie ihr Maximum bei 1ooK. Seki nennt dieses Verhalten "low temperature anneal". Bei all diesen Temperaturen sind die Poren vorhanden, nur werden sie bei extrem tiefen Temperaturen (1oK) nicht mit Pyridin populiert, da die Moleküle quasi auf der rauhen Ag-Oberfläche eingefroren werden. Die Diffusion von



Figur 234: Größenvergleich von Xenon und Pyridin.
Der Durchmesser von adsorbiertem Xenon wurde von Palmberg /64/ ermittelt, die Bindungslängen von Pyridin finden sich bei Morrison, Boyd /231/.

Pyridin in die Poren ist erst bei Temperaturen oberhalb 9oK nennenswert. Folglich erreicht die SERS Aktivität von Pyridin erst bei diesen Temperaturen ihr Maximum.
Die SERS Aktivität von Molekülen, die in den Poren adsorbiert sind, kann über das klassische elektromagnetische Modell erklärt werden. N. Garcia führte - ausgehend von den vorliegenden experimentellen Ergebnissen - neue Rechnungen zur Verstärkung des elektrischen Feldes in porösen Metallfilmen durch /11,228/. Die Film-Topographie in dieser Rechnung wird durch eine cos-Funktion beschrieben, mit einer Periodizität von 1oo$\mathring{A}$ und einer Korrugation (2H) von 4o$\mathring{A}$ (Figur 235). Die Kalkulation wurde durchgeführt für eine einfallende Wellenlänge von λ = 5145$\mathring{A}$. Dies entspricht der Linie des Ar Lasers, der häufig bei SERS Experimenten eingesetzt wird. Der Einfallswin-



Figur 235: a) Beschreibung des Porenprofils durch cos-Funktion; Tiefe der Poren von +H bis -H; b) Variation der Feldverstärkung entlang der Linie C-A (innerhalb der Poren). Exemplarisch dargestellt ist der Fall für einen Einfallswinkel der Strahlung von Θ_i = 5o°. Beachte, daß die Feldverstärkung, und damit die Verstärkung des Ramansignals (enhancement) um so größer ist, je tiefer die Poren sind!

kel der elektromagnetischen Strahlung wurde bei dieser Rechnung ebenfalls variiert, aber das Ergebnis reagiert nicht sehr empfindlich auf diese Variation, da die Periodizität (1oo$\mathring{A}$) sehr viel kleiner ist, als die einfallende Wellenlänge (5145$\mathring{A}$). In Figur 235 ist das Ergebnis von Garcia's Rechnungen exemplarisch für einen Einfallswinkel von Θ_i = 5o° dargestellt. Auf der Ordinate ist das quadratische Verhältnis des Feldes an der Oberfläche (E_s) zum einfallenden Feld (E_i) aufgetragen. Das elektrische Feld steigt drastisch an, wenn man sich entlang der Linie C ⟶ A bewegt, d.h. von oben nach unten in die Poren hinein. An der Porenmündung (Punkt C) sowie am Punkt B wird nur eine schwache Feld-Verstärkung gefunden; am Boden der Poren (Punkt A) ist die Verstärkung am höchsten. Da der Raman-Wirkungsquerschnitt für ein adsorbiertes Molekül mit der 4. Potenz von E variiert (Gleichung 172), sagt dieses Modell einen elektromagnetischen Raman-Verstärkungsfaktor (enhancement factor) von $2.3x1o^4$ am Boden von 4o$\mathring{A}$ tiefen Poren voraus ($5.6x1o^3$ für 2H = 2o$\mathring{A}$) in guter Übereinstimmung mit SERS Experimenten /163-165/.

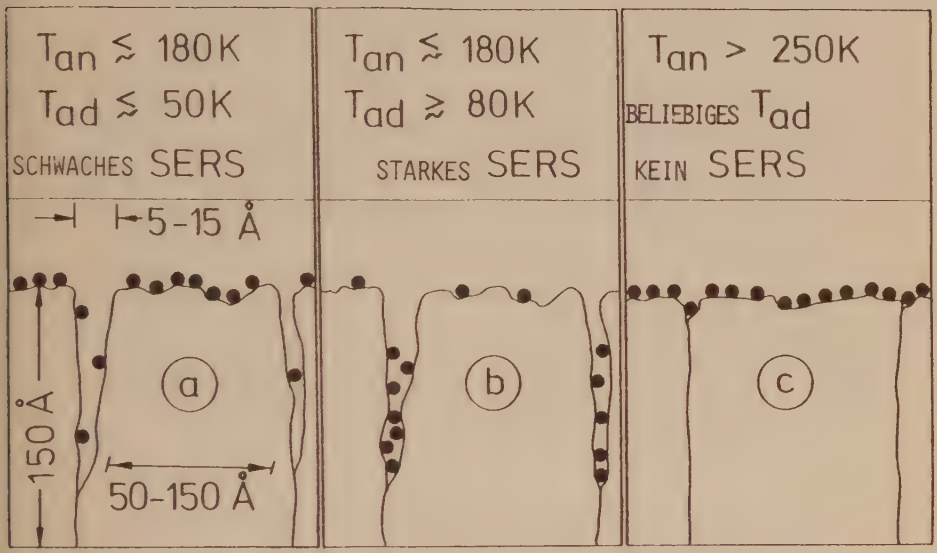
Im allgemeinen werden starke SERS Signale beobachtet, wenn mehrere Verstärkungsmechanismen gleichzeitig operieren, wie im Falle von Pyridin auf kalt präparierten Ag-Filmen. Die hier vorgelegten Ergebnisse beweisen zusammen mit den Rechnungen von Garcia, daß in diesem Fall die Hauptquelle von SERS die elektromagnetische Verstärkung ($\sim 3x1o^4$) in den Poren der Ag-Filme ist. Die Natur der "SERS aktiven Plätze" auf kalt präparierten Ag-Filmen, die seit Jahren Gegenstand ausgedehn-

ter Spekulationen ist, scheint damit aufgeklärt zu sein. Die chemische Spezifität von SERS kann jedoch mit diesem Mechanismus nicht vollständig erklärt werden, da er gleich gut für alle Arten von Molekülen, die sich innerhalb der Poren aufhalten, wirken sollte. Es gibt jedoch aktuelle Hinweise /218-221/ auf die Existenz eines zusätzlichen, kurzreichweitigen, chemischen Mechanismus, die sog. "charge transfer" Anregung (CT). Dieser CT Beitrag zum gesamten Raman-Wirkungsquerschnitt ist relativ klein (5o-1oo) /223-227/, würde aber die chemische Spezifität erklären. Das CT-Modell sagt eine resonante Raman-Streuung des Adsorbates voraus, und zwar wird durch die einfallende Strahlung ein "charge transfer" Übergang von lokalisierten elektronischen Zuständen an Plätzen atomarer Rauhigkeit auf Ag-Oberflächen zu Affinitätsniveaus des Adsorbates induziert /223,224,234/. Dieser CT Übergang ist besonders stark ausgeprägt an Defekten (im weitesten Sinne) auf Ag-Oberflächen /219, 222,224/. Die extrem hohe Verstärkung des Raman Signals von Molekülen, die sich in Poren kalt verdampfter Ag-Filme aufhalten, ist durch die Kombination des elektromagnetischen Effektes (starke lokale Verstärkung des Feldes im unteren Bereich der Poren) und des chemischen Effektes (CT bei geeigneter Lage der Affinitätsniveaus in den Poren) bedingt. Unsere Ergebnisse zeigen, daß der elektromagnetische Beitrag ($\sim 10^4$) 2-3 Größenordnungen stärker ist als der chemische Beitrag (max. 10^2) (siehe auch /253/).

6.3.3 Diskussion einiger ausgewählter SERS Messungen

Die Adsorption von Pyridin auf porösen Ag-Filmen bei 1oK ergab nur ein schwaches SERS Signal /179,181/. Bei dieser tiefen Temperatur ist das adsorbierte Pyridin gewiß immobil, und nur solche Moleküle erreichen die Poren, die direkt aus der Gasphase auf eine Porenmündung auftreffen. Diese Situation ist schematisch in Figur 239a) dargestellt. Nachdem das Substrat auf über 8oK aufgewärmt wurde, entwickelte sich die volle SERS Aktivität der Pyridin Moleküle /179,181/. Dieser Aktivierungsprozeß des Adsorbats bewirkt die Diffusion von Pyridin in die Poren, (siehe Figur 239b).

Dicke Ag-Filme, kondensiert bei Temperaturen unter ~ 18oK, zeigen starke SERS Signale für Pyridin, das zwischen ~ 7o-18oK adsorbiert wird. Die SERS aktiven Plätze werden irreversibel zerstört, wenn die Filme oberhalb ~ 21oK getempert werden /163,186,235,236/. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Zerstörung der Poren bei kalt verdampften Ag-Filmen im Temperaturbereich $17oK \leq T_{an} \leq 25oK$ eintritt. Oberhalb $T_{an} \geq 25oK$ kann Pyridin nur noch auf der Oberfläche adsorbieren (Figur 239c)). Rauhigkeiten im atomaren Maßstab (Adatome, Cluster von Adatomen, Stufen, Kinken etc.) werden ebenfalls im oben erwähnten Temperaturbereich ausgeheilt. Jedoch zeigen die Experimente von Wood /192/, daß Rauhigkeit im atomaren Maßstab als Hauptursache für die SERS Aktivität bestimmter Moleküle ausgeschlossen werden kann. Wood präparierte bei tiefen Temperaturen (18oK) Ag-Filme unterschiedlicher Dicke auf einem glatten



Figur 239: Zusammenhang zwischen geometrischer Struktur der Ag-Filme und SERS Aktivität von adsorbiertem Pyridin (●). a) Filme - getempert unterhalb 18oK - besitzen Poren, bei zu niedrigen Adsorptionstemperaturen (T_{ad} < 5oK) erfolgt jedoch keine nennenswerte Diffusion von Pyridin in die Poren, die SERS Aktivität von Pyridin ist nur schwach ausgeprägt. b) Liegt die Adsorptionstemperatur oberhalb 8oK, so erfolgt die Diffusion von Pyridin in die Poren schnell genug, um eine starke SERS Aktivität zu induzieren. c) Werden die Poren zerstört ($T_{an} \geq$ 25oK), dann tritt keine SERS Aktivität mehr auf (T_{ad}: beliebig).

Ag-Substrat, und bestimmte bei dieser Temperatur die SERS Aktivität von Pyridin im Submonolagenbereich. Er stellte bei 1oÅ dicken Ag-Filmen, die aufgrund ihrer geringen Dicke keine Poren, aber sicherlich eine hohe Dichte an atomarer Rauhigkeit aufweisen, keinerlei SERS Aktivität von Pyridin fest. Erst bei 15oÅ dicken Ag-Filmen, die ausreichend tiefe Poren besitzen, trat volle SERS Aktivität der Pyridin Moleküle auf. Moleküle, die zu tief in den Poren sitzen, sind jedoch nicht mehr SERS aktiv; die Maximaltiefe wird grob durch die Eindringtiefe des einfallenden Lichtes bestimmt, die bei Silber ungefähr 15oÅ beträgt /215/.

6.3.4 Anwendung des Porenkonzepts auf andere SERS aktive Systeme

Nachdem in den vorausgegangenen Abschnitten das Porenkonzept bei Ag-Filmen ausführlich behandelt worden ist, stellt sich jetzt die Frage, in wieweit dieses Konzept Allgemeingültigkeit besitzt. Wir betrachten nun, ob Poren auch bei anderen SERS aktiven Systemen eine bedeutende Rolle spielen. Wenden wir uns noch einmal der Tabelle 175 zu: Pyridin, adsorbiert auf perfekten oder gestuften Ag-Einkristallen /17o,171,172, 182,183a,b/, zeigt keinerlei SERS Aktivität, da diese Substrate keine Porenstruktur aufweisen. Die von Seki präparierten Ag-Inselfilme (Dicke ~ 1ooÅ, Inseldurchmesser ~ 1oooÅ) auf Quarz /178,18o/ und Saphir /179/ zeigen nach Pyridin Adsorption starke SERS Aktivität. SEM Abbildungen (Auflösung: ~ 25oÅ) sol-

cher Ag-Inseln zeigen, daß zwischen den einzelnen Inseln Vertiefungen vorhanden sind, die den Poren entsprechen können.

Präpariert man bei tiefen Temperaturen (T<17oK) Au- und Cu-Filme mittlerer Dicke (d=2ooo$\mathring{A}$) /229,23o,233/ unter denselben experimentellen Bedingungen (Druck, Verdampfungsrate etc.) wie die Ag-Filme, so stellt man nach Pyridin Adsorption auf diesen Filmen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Pyridin SERS Aktivität wie bei den Ag-Filmen fest.Bei tiefen Temperaturen sind diese Filme ebenfalls porös /2o2/. Pockrand et al. /233/ fanden eine drastische Abnahme der Py SERS Aktivität auf Cu-Filmen, nachdem die Cu-Filme oberhalb 25oK getempert worden sind. Bei kalt präparierten Au-Filmen /229/ bleibt die SERS Aktivität von Pyridin bis zu 3ooK erhalten. Aufgrund des um 12o°C (1oo°C) höheren Schmelzpunktes /237/ von Cu(Au) gegenüber Ag erfolgt auch das Einsetzen der Oberflächendiffusion bei diesen beiden Metallen erst bei höheren Temperaturen. Diese Diffusion von Cu- bzw. Au-Atomen führt wie bei den porösen Ag-Filmen zum Auffüllen der Poren. Ein Blick in die Literatur /255/ zeigt, daß die Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion (E_m^*) als auch das Verhältnis E_m^*/T_m (T_m:Schmelztemperatur) in der Reihe Ag<Cu<Au zunimmt. Die Temperaturabhängigkeit der Py SERS Daten auf Cu- und Au-Filmen kann somit zwangslos mit unserem Porenmodell erklärt werden.

Bei SERS aktiven Systemen mit der Grenzfläche Flüssigkeit/Festkörper, z.B. bei Ag-Elektrodenoberflächen /161,162,177,185/

und bei Ag-Kolloiden /239/ ist die Existenz von Poren ebenfalls denkbar. Albrecht und Creighton /162/ diskutierten Aufrauhungseffekte ihrer Ag-Elektrodenoberfläche durch Oxidations-Reduktions-Zyklen. SEM Bilder (Auflösung: o.o25 µm) der Ag-Oberfläche - aufgenommen bei solch einem Zyklus - zeigen, daß die Auflösungs- bzw. Abscheidungsprozesse an der Elektrodenoberfläche sehr ungleichmäßig ablaufen /238/. Es ist daher durchaus plausibel anzunehmen, daß Poren im atomaren Maßstab bei diesem Prozeß entstehen können.
Überhaupt scheint es allgemein so zu sein, daß ein großer Teil der in jüngster Zeit so zahlreich publizierten SERS Effekte in einfacher Weise mit dem Porenkonzept erfolgreich erklärt werden kann. Die SERS Charakteristik einer Oberfläche hängt größtenteils von der Präparation der Oberfläche ab: elektrochemische oder Dampfabscheidung, Verdampfungs- (Abscheidungs) rate, Dicke, Substrattemperatur, ph-Wert etc. sind entscheidend. Diese Parameter beeinflussen die Existenz von Poren, die Porengröße und die Porenform.

6.3.5 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Pyridin Oberflächendiffusion auf den porösen Ag-Filmen

Als Monitor der Pyridin Oberflächendiffusion wird die Abnahme der Pyridin induzierten Austrittsarbeitserniedrigung, wie sie in Figur 227 für einen längeren Zeitraum dargestellt ist, verwendet. Diese Abnahme des $\Delta\varphi$ Wertes ist auf die Diffusion von Pyridin von der Oberfläche in die Poren zurückzuführen,

die bei 78K nur langsam erfolgt.

Der Diffusionskoeffizient D kann durch folgende Gleichung /24o,242,245,257/ beschrieben werden:

$$D = D_o \exp\ (- E_m/RT) \qquad \text{(G. 243.1)}$$

D_o: präexponentieller Faktor (cm^2/sec)

E_m: Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion.

Nimmt man an, daß die Diffusion auf der Oberfläche durch aufeinander folgende Sprünge zwischen zwei benachbarten Plätzen mit einer mittleren quadratischen Sprungentfernung a^2 erfolgt, so kann die mittlere Sprungfrequenz Γ wie folgt ausgedrückt werden /24o/:

$$\Gamma = (KT/h) \exp (\Delta S_m^*/K) \exp (-E_m/KT) \qquad \text{(Gl. 243.2)}$$

K: Boltzmann Konstante = 1.38×10^{-23} JK^{-1}

h: Planck'sche Konstante = 6.63×10^{-34} J sec

T: Temperatur (K)

ΔS_m^*: Aktivierungsentropie ($JK^{-1}Mol^{-1}$)

Der Diffusionskoeffizient D ist mit der mittleren Sprungfrequenz Γ durch die Beziehung /24o,257/

$$D = \frac{a^2 \Gamma}{2\alpha} \qquad \text{(Gl. 243.3)}$$

verbunden. α = 2 für Diffusion in 2 Dimensionen /24o,257/.

Aus den Gleichungen 243.1 - 243.3 folgt daher, daß der präexponentielle Faktor D_o gegeben ist durch:

$$D_o = \frac{\Gamma \; a^2}{\exp(-E_m/KT) \; 2\alpha} \qquad \text{(Gl. 244.1)}$$

Unter der Annahme, daß die Aktivierungsentropie für die Oberflächendiffusion $\Delta S_m^{\neq} = 0$ ist, vereinfacht sich obige Gleichung zu:

$$D_o = \frac{(KT/h) \; a^2}{2\alpha} \qquad \text{(Gl. 244.2)}$$

Mit T = 78K, a = 5Å (für Pyridin Adsorption) und α=2 ergibt sich für D_o ein Wert von $1x1o^{-3}$ cm^2/sec.
Da im allgemeinen die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion E_m aus dem Diffusionskoeffizient D gemäß Gleichung 243.1 berechnet wird, ist es zunächst erforderlich, D ohne Kenntnis von E_m zu berechnen. Im 2-dimensionalen Fall gilt für die Einstein-Gleichung /255/:

$$\langle x \rangle^2 = 4 \; Dt \qquad \text{(Gl. 244.3)}$$

$\langle x \rangle^2$: mittlere quadratische Entfernung des adsorbierten Moleküls von seiner Ausgangslage (cm^2).

t: Zeit, in der die Hälfte der adsorbierten Moleküle die Wegstrecke x zurückgelegt haben (sec).

Figur 227 ist zu entnehmen, daß bei T=78K die Pyridin induzierte Austrittsarbeitsänderung innerhalb von 67 Minuten (=4o2o sec) um die Hälfte abnimmt. In dieser Zeit sind 5o % (gleichartige Adsorptionsplätze vorausgesetzt) der ursprünglich auf der Oberfläche adsorbierten Pyridin Moleküle in die Poren diffundiert. Die dabei zurückgelegte Wegstrecke x beträgt ~ 8oÅ (gemittelter Porenabstand gemäß Strukturmodell in Abschnitt 6.3.1). Der Diffusionskoeffizient D für die Pyridin Diffusion bei 78K errechnet sich damit zu $D = 4x1o^{-17}$ cm^2/sec. Dieser niedrige Wert spiegelt die langsame Diffusion von Pyridin bei tiefen Temperaturen (T<8oK) wieder und bestätigt damit die Interpretation der Pyridin UPS und $\Delta\varphi$ Ergebnisse (Kapitel 6.2.3.1 und 6.2.3.2) bei diesen Temperaturen. Die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion von Pyridin ergibt sich jetzt einfach aus Gleichung 243.1:

$$E_m = - RT \ (\ln D - \ln D_o) \qquad \text{(Gl. 245.1)}$$

Man erhält nach Einsetzen $E_m = 4.1$ kcal/Mol. Die Auswertung der Pyridin TDS Spektren (Abschnitt 6.2.3.3) ergab eine ungefähre Adsorptionsenergie von 15 kcal/Mol für Pyridin auf den porösen Ag-Filmen. Die Aktivierungsenergie für die Pyridin Oberflächendiffusion beträgt damit knapp 3o % der Pyridin Adsorptionsenergie auf porösen Ag-Filmen und befindet sich damit in guter Übereinstimmung mit theoretischen Abschätzungen /245/ und anderen experimentell erhaltenen Aktivierungsenergien. So ermittelten z.B. Ehrlich und Hudda /79/ mit dem Feldelektro-

nenmikroskop die Aktivierungsenergie (E_m^*) für die Krypton Diffusion auf Wolfram zu 1 kcal/Mol ($\hat{=} \sim 3o\%\ E_{ad}$), und Comsa et al. /244/ mit He Streuung E_m^* für die CO Migration auf Pt (111) zu 7 kcal/Mol ($\hat{=}$ 2o% E_{ad}).

6.3.6 Einfluß des Koadsorbats auf die Position des Xenon $5p_{1/2}$-Signals und seine Verschiebung mit steigender Xenon-Bedeckung

Nicht nur beim Pyridin, sondern bei allen in dieser Arbeit untersuchten Systemen läßt sich der Einfluß der Koadsorbate auf die UPS Bindungsenergie des Xe $5p_{1/2}$-Zustandes mit den bisher bekannten Modellvorstellungen erklären. Es steht außer Zweifel, daß die $5p_{1/2}$ Bindungsenergie der ersten Xe Atome auf einer sonst vollständig mit Koadsorbat vorbelegten Fläche die lokale Austrittsarbeit am betreffenden Ort wiederspiegelt. Bei allen Koadsorbaten, die eine konkrete Austrittsarbeitserniedrigung ($-\Delta\Phi$) erzeugen (Xenon, Acetylen, Benzol und Pyridin), wird die Xe $5p_{1/2}$-Emission auf dem Koadsorbat quantitativ um denselben Betrag $\Delta\Phi$ zu höheren Bindungsenergien verschoben. Verursacht das Koadsorbat eine Austrittsarbeitserhöhung (Sauerstoff), so verschiebt die Xe $5p_{1/2}$-Emission auf diesem Koadsorbat quantitativ zu niedrigerer Bindungsenergie bei beginnender Emission. Diese Korrelation zwischen Austrittsarbeitsänderung des Koadsorbats und Verschiebung der Xe UPS Bindungsenergie,ist auf allen flachen, nicht porösen Substraten gültig.

Der Einfluß der Koadsorbate auf die Xe-inhärente Verschiebung /15b/ des UPS $5p_{1/2}$-Signals im Submonolagenbereich ist teilweise recht drastisch. Nach Doyen und Wandelt /16oa/ ist die Ursache für diese Xe Verschiebung auf indirekte Xe-Xe-Wechselwirkungen, vermittelt durch das Metall, zurückzuführen. Jedes adsorbierte Xenon Atom induziert im Metall einen Bilddipol. Induzierte Bildladungen sind lokale Ladungsdichte-Schwankungen, die lang-reichweitig überlappen können. Die attraktive Wechselwirkung eines Xenon Bilddipols mit benachbarten realen Xenon Dipolen führt zu einer Erhöhung der elektronischen Bindungsenergie des Xe Photoelektrons mit zunehmender Xe Bedeckung. Auf der (s) Pd(1oo)-Oberfläche z.B. verschiebt der Xe $5p_{1/2}$-Zustand um o.41 eV im Bedeckungsbereich $0 \leq \Theta_{Xe} \leq 1$. Tabelle 248 zeigt, daß die Verschiebung des Xe $5p_{1/2}$-Signals nach Vorbelegung des Metalls mit 1 Monolage Koadsorbat in allen Fällen vermindert, in einigen Fällen (C_2H_2) sogar fast vollständig unterdrückt wird. Nach Vorbelegung der Fläche mit 1 Monolage ß-C_2H_2 erreicht die Verschiebung des Xe $5p_{1/2}$-Terrassensignals nur noch maximal 12 % seines ursprünglichen Wertes, nach Präadsorption mit 1 Monolage Pyridin erreicht die Xe-Verschiebung nur noch durchschnittlich 2o % ihres ursprünglichen Wertes (ohne Pyridin Vorbelegung). Diese Reduzierung der Xe $5p_{1/2}$-Peakverschiebung ist qualitativ verknüpft mit der Adsorptionsenergie des jeweiligen Koadsorbates. Je höher die Adsorptionsenergie des Koadsorbates, desto geringer ist die Verschiebung des Xe $5p_{1/2}$-Signals auf dem Koadsorbat. Die relative Reihenfolge der Koadsorbat-Adsorptionswärmen auf den verschiedenen

System:Xe/1ML Koadsorbat/Metall	Verschiebung des Xe $5p_{1/2}$ Terrassensignals innerhalb der 1.Schicht Xenon: ΔE_B^F [eV]	prozentuale Verschiebung des Xe $5p_{1/2}$-Terrassensignals [bezogen auf reine Substratoberfläche ohne Koadsorbatvorbelegung]
Xe/(s)Pd(1oo)	o.41	1oo %
Xe/kond.Benzol*/(s) Pd(1oo)	o.24	58 %
Xe/Xe/(s)Pd(1oo)	o.1o	24 %
Xe/α_1-C_2H_2/(s)Pd(1oo)	o.o5	12 %
Xe/ß-C_2H_2/(s)Pd(1oo)	o.o5	12 %
Xe/(s)Pt(111)	o.18	1oo %
Xe/O_2/(s)Pt(111)	o.14	77 %
Xe/poröser Ag-Film	o.6±o.1	1oo %
Xe/Pyridin/poröser Ag-Film	o.17	29±5%

Tabelle 248: Einfluß des präadsorbierten Koadsorbats auf die Verschiebung des Xe $5p_{1/2}$-Terrassensignals innerhalb der 1. Schicht Xenon.
*Bedeckung an Benzol >> 1ML.

Metallen lautet: ß-C_2H_2(CH) >> Pyridin > α_1-C_2H_2 > Benzol > Xe ≈ O_2 (molekular)

Stark chemisorbierte Spezies wie ß-C_2H_2 oder Pyridin binden Ladung in der Oberfläche und senken damit die Polarisierbarkeit des Metalls und die Ausbildung von Bilddipolen. Bei physisorbierten Molekülen, z.B. bei molekularem Sauerstoff, ist diese Ladungsbindung in der Metalloberfläche nur schwach ausgeprägt. Daher wird auch die Xe $5p_{1/2}$-Verschiebung nur schwach vermindert.

7. Zusammenfassung

Die Eigenschaften adsorbierter Xenon Atome wurden in der vorliegenden Arbeit mit Erfolg zur Charakterisierung komplizierter heterogener Flächen herangezogen. Zur Verfügung standen die folgenden oberflächenspezifischen Untersuchungsmethoden:

- Photoelektronenspektroskopie (UPS)
  [Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX)]
- Augerelektronenspektroskopie (AES)
- Messung der Austrittsarbeitsänderung ($\Delta\Phi$)
- Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)
- Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Mit Hilfe von PAX wurde u.a. über die elektronische Bindungsenergie (E_B^F) von adsorbiertem Xenon die lokale Austrittsarbeit bei einigen heterogenen Adsorbat/Substrat Systemen ermittelt.

Zunächst wurden die elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften von adsorbiertem Xenon auf einer regelmäßig gestuften (zweidimensional defekten) Metalloberfläche bestimmt und anschließend der Einfluß der metallischen Stufen auf die Reaktivität von adsorbiertem Sauerstoff, Acetylen und Benzol mit Hilfe von PAX untersucht. Im Anschluß daran wurde Xenon auf porösen (dreidimensional defekten) Metalloberflächen adsorbiert, um die Natur der SERS aktiven Adsorptionsplätze aufzuklären. Die wesentlichen Schlußfolgerungen bezüglich der Charakterisierung von heterogenen Oberflächen lassen sich wie

folgt zusammenfassen:

a) Die elektronischen und thermodynamischen Eigenschaften von Xenon sind streng Platz-spezifisch. Die elektronischen Bindungsenergien vom Xenon $5p_{1/2}$-Zustand sind im UPS Spektrum verschieden groß, abhängig ob es sich um einen Stufen- oder Terrassenadsorptionsplatz handelt. Diese Stufen/Terrassenspezifität zeigt sich auch in den unterschiedlichen Xe-Dipolmomenten, -Adsorptionsenergien und -Adsorptionsentropien. Bei Multilagen-Adsorption treten auch Schicht-abhängige Unterschiede bei der Xe-Bindungsenergie im UPS und AES auf; die thermodynamischen Größen Adsorptionsenergie und Adsorptionsentropie als auch die Xe-Dipolmomente sind ebenfalls Schicht-spezifisch. Es ist diese Platz-Spezifität, die adsorbierte Xenon Atome zu empfindlichen Oberflächensonden macht, insbesondere auf die lokale Austrittsarbeit.

b) Entlang der metallischen Stufen tritt nach Sauerstoff- bzw. Acetylenadsorption bereits bei tiefen Temperaturen (1ooK bzw. 14oK) Dissoziation der beiden Moleküle ein, angezeigt durch die lokale Austrittsarbeitsänderung. Dies führt zu atomarem Sauerstoff O_{at} und einem C_2H Fragment ($\alpha_5 C_2H_2$) an den Stufen. Damit konnte erstmals direkt gezeigt werden, daß der verstärkte katalytische Effekt von gestuften Metalloberflächen streng auf die Stufen lokalisiert ist. Aufgrund der niedrigeren Austrittsarbeit an den Stufen ist dort erleichterter Ladungsübertritt vom Metall zum adsorbierten Molekül möglich.

c) Auf der gestuften Pd(1oo)-Fläche tritt bei tiefen Temperaturen keine Trimerisierung von Acetylen zu Benzol ein, da dieses Substrat keine hexagonale "Dreifachsymmetrie" aufweist. Damit wird die Bildung von "di σ /π " gebundenem Acetylen, der eigenlich reaktiven Spezies bei der Trimerisierung, verhindert.

d) Die Ergebnisse der Xenon Adsorption auf kalt präparierten Silber-Filmen zeigen, daß die Ag-Filme porös sind. Der Porencharakter bleibt bis knapp 2ooK erhalten; präpariert oder tempert man Ag-Filme oberhalb dieser Temperatur, so werden die Poren durch Oberflächendiffusion von Silber rasch zerstört. Adsorbiert man bei tiefen Temperaturen (T<7oK) Xenon auf diesen porösen Ag-Filmen, sind die Xe Atome bis zu einer Dosis von ca. 8L Xe mit den oberflächen-spezifischen elektronenspektroskopischen Methoden (UPS, $\Delta\Phi$, AES) nicht nachzuweisen, da sie sich in den tiefen Poren (d_{max} = 15oÅ) aufhalten, wie mit Hilfe der thermischen Desorption gezeigt wird. Auch Pyridin Moleküle diffundieren nach Adsorption im Temperaturbereich 1ooK-18oK rasch in die Poren und sind dort nur mit TDS nachweisbar. Adsorbiert man Pyridin bei tieferen Temperaturen (T<8oK), so wird es auf der Ag-Oberfläche quasi "eingefroren". Wegen der sehr langsamen Diffusion von Pyridin bei tiefen Temperaturen gelangen nur solche Pyridin Moleküle in die Poren, die direkt aus der Gasphase auf die Porenöffnung treffen. Aufgrund dieser Beobachtungen läßt sich eine Erklärung für die Ursache der oberflächenverstärkten Ramanstreuung (SERS) von or-

ganischen und anorganischen Molekülen, adsorbiert auf Ag-Filmen geben:

e) Die Poren in kalt-gedampften Ag-Filmen sind die SERS aktiven Plätze für viele adsorbierte Moleküle. Dieses Porenkonzept ist nicht nur für Ag-Filme gültig, sondern kann u.U. auch auf andere SERS aktive Systeme, z.B. kalt präparierte Cu- und Au-Filme /229,233/ und Ag-Inseln /178-18o/, ausgedehnt werden.

Während die Tatsache, daß die Poren die SERS aktiven Plätze sind, unumstritten ist /215,223/228/, gibt die Frage nach dem SERS Mechanismus in den Poren Anlaß zu weiteren Diskussionen /11,12,222,223,224,234/. Die Rechnungen von Garcia /11/ - basierend auf dem in dieser Arbeit vorgestellten Porenmodell - zeigen, daß der Hauptbeitrag ($1o^4$) bei der Raman-Verstärkung auf die drastische Erhöhung des elektrischen Feldes in den Poren zurückzuführen ist. Damit wird eindeutig der klassische Mechanismus /191/ unterstützt. Einen zusätzlichen Beitrag zur gesamten Raman-Verstärkung liefert gegebenenfalls ein Ladungstransfer ("charge transfer") von metallischen Zuständen zu Affinitätsniveaus des Adsorbats, der maximal jedoch nur bis zu einem Faktor von $1o^2$ zur Gesamtverstärkung beiträgt /224/.

8. Literaturverzeichnis

/1/ a) Südd.Zeitg. 160 (1983) 3.

b) Die Zeit 31 (1983) 9.

c) Motorwelt 9 (1983) 40.

d) Südd.Zeitg. 212 (1983) 40.

/2/ a) G. Ertl, J.Vac.Sci.Technol. A2 (1983) 1247.

b) G. Ertl, D. Prigge, R. Schloegl, M. Weiss, Journal of Catalysis 79 (1983) 359.

c) G. Ertl in "Catalysis, Science and Technology" Vol.4, Springer, Berlin (1983) S. 257.

/3/ a) R. Miranda, S. Daiser, K. Wandelt, G. Ertl, Surf. Sci. 131 (1983) 61.

b) R. Miranda, S. Daiser, K. Wandelt, G. Ertl, Proc. IX JVC - V JCSS, Madrid (1983) S. 29.

/4/ S. Daiser, J. Hulse, K. Wandelt, J. Küppers, G. Ertl, Vh.Dt.Phys.Ges. 5 (1981) 991.

/5/ a) S. Daiser, K. Wandelt, Surf.Sci. 128 (1983) L213.

b) S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda, K. Wandelt, Proc. IX JVC - V JCSS, Madrid (1983) S. 41.

c) S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda, K. Wandelt, Chemical Physics Letters, zur Veröffentlichung eingereicht.

/6/ S. Daiser, J. Küppers, K. Wandelt, G. Ertl, Vh.Dt.Phys. Ges. 5 (1982) 934.

/7/ K. Wandelt, S. Daiser, R. Miranda, H.J. Forth, J. of physics E: Scientifique Instruments 17 (1984) 22.

/8/ R. Miranda, E. Albano, S. Daiser, G. Ertl, K. Wandelt, Physical Review Letters 51 (1983) 782.

/9/ R. Miranda, E. Albano, S. Daiser, G. Ertl, K. Wandelt, Journal of Chemical Physics, im Druck.

/1o/ R. Miranda, S. Daiser, K. Wandelt, G. Ertl, Vh.Dt.Phys. Ges. 4 (1983) 82o.

/11/ E. Albano, S. Daiser, R. Miranda, G. Ertl, K. Wandelt, N. Garcia, Physical Review Letters, 51 (1983) 2314.

/12/ E. Albano, S. Daiser, R. Miranda, G. Ertl, K. Wandelt, Surface Science, zur Veröffentlichung eingereicht.

/13/ J. Hulse, K. Wandelt, J. Küppers, G. Ertl, Le vide, les couches minces, Suppl. Nr. 2o1, Proc. 4 th ICOSS 3 RD ECOSS Cannes (198o) 1o8.

/14/ a) J. Küppers, K. Wandelt, G. Ertl, Physical Review Letters 43 (1979) 928.

b) J. Küppers, H. Michel, F. Nitschké, K. Wandelt, G. Ertl, Surf.Sci. 89 (1979) 361.

/15/ a) J. Küppers, F. Nitschké, K. Wandelt, G. Ertl, Surf. Sci. 87 (1979) 295.

b) J. Küppers, F. Nitschké, K. Wandelt, G. Ertl, Surf. Sci. 88 (1979) 1.

/16/ J. Hulse, J. Küppers, K. Wandelt, G. Ertl, Appl. of Surface Sci. 6 (198o) 453.

/17/ K. Wandelt, J. Hulse, J. Küppers, Surf.Sci. 1o4 (1981) 212.

/18/ J. Küppers, F. Nitschké, K. Wandelt, G. Ertl, Surf. Sci. 8o (1979) 89.

/19/ a) J.W. Rabalais "Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy" Wiley, N.Y. (1977).

b) M. Cardona, L. Ley, "Photoemission in Solids I", Topics in Applied Physics Vol. 26, Springer Verlag Berlin (1978).

c) H. Ibach, "Electron Spectroscopy for Surface Analysis" Topics in Current Physics Vol. 4, Springer Verlag (1977).

d) D.W. Turner, C. Baker, D.A. Baker, C.R. Brundle, "Molec.Photoelectron Spectroscopy" Wiley, London (197o).

e) B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis, "Photoemission and the electronic properties of Surfaces" Wiley, N.Y. (1978).

/2o/ a) K. Wandelt, Habilitationsschrift, Uni München (198o).

b) K. Wandelt, "Surface Characterization by Photoemission of adsorbed Xenon (PAX)", AVS Konferenz, Boston (Nov. '83) invited talks volume; wird veröffentlicht in J.Vac.Sci.Technol.

c) K. Wandelt, Surf.Sci.Reports 2 (1982) 65.

d) K. Wandelt, persönliche Mitteilung

/21/ C.C. Chang, Surf.Sci. 25 (1971) 53.

/22/ a) Y. Strausser, J.J. Uebinger, Varian AES-Karte.

b) P.W. Palmberg et al., "Handbook of Auger Electron Spectroscopy", Phy.electronics industries, Edina, Minnesota (1972).

/23/ W.A. Coghlan, R.E. Clausing, Surf.Sci. 33 (1972) 411.

/24/ a) J.P. Biberian, G.A. Somorjai, Appl. of Surf.Sci. 2 (1979) 352.

b) F. Meyer, J.J.Vrakking Surf.Sci. 33 (1972) 271.

/25/ R. Weissmann, K. Müller, Surf.Sci.Reports Vol.1 No. 5 (1981) 253.

/26/ J.B. Pendry, "Low Energy Electron Diffraction", Academic Press, N.Y. (1974).

/27/ M.A. van Hove, S.Y. Tong, "Surface Crystallography by LEED" Springer Verlag, Berlin (1979).

/28/ M. Henzler, Surf.Sci. 19 (197o) 159.

/29/ M. Henzler, Surf.Sci. 22 (197o) 12.

/3o/ M. Henzler, J. Clabes, Proc. 2nd International Conf. on Solid Surfaces, 1974 Japan. J.Appl.Phys.Suppl. 2, Pt. 2, 1974.

/31/ M. Henzler, Appl.Phys. 9 (1976) 11.

/32/ H. Wagner, "Physical and Chemical Properties of Stepped Surfaces", Springer Tracts of Modern Physics Vol. 85, Berlin (1978).

/33/ B. Lang, R.W. Joyner, G.A. Somorjai, Surf.Sci. 3o (1972) 44o.

/34/ E.A. Wood, J.appl.physics 35 (1964) 13o6.

/35/ R.L. Park, H.H. Madden, Surf.Sci. 11 (1968) 188.

/36/ D.A. King, Surf.Sci. 64 (1977) 43.

/37/ G. Ehrlich, Advanc. Catalysis 14 (1963) 255.

/38/ D. Menzel, in "Topics in Applied Physics" Vol. 4, Springer Verlag, Berlin (1975).

/39/ C.M. Chan, R. Aris, W.H. Weinberg, Appl.Surf.Sci. 1 (1978) 36o.

/4o/ D.A. King, Surf.Sci. 47 (1975) 377.

/41/ C.M. Chan, W.H. Weinberg, Appl.Surf.Sci. 1 (1978) 377.

/42/ P.A. Redhead, Transactions of the Faraday Society 57 (1961) I 641.

/43/ P.A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 2o3.

/44/ N.D. Lang, W. Kohn, Phy.Rev. B3 (1971) 1215.

/45/ G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim (1974).

/46/ G. Wedler, "Adsorption", Verlag Chemie, Weinheim (197o).

/47/ J.A. Connor, M. Considine, I.H. Hillier, D. Briggs, J. of Electron Spectroscopy and Relat. Phenom. 12 (1977) 143.

/48/ a) S. Hagström, Vakuumtechnik 23 (1974) 2, 46.

b) D.E. Eastman, F.J. Himpsel, Physics Today 5 (1981) 64.

/49/ F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" Wiley N.Y. (1972).

/5o/ Hollemann-Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", de Gruyter, Berlin (1976).

/51/ S. Daiser, Diplomarbeit, Uni München (1981).

/52/ H. Conrad, Dissertation, Uni München (1976).

/53/ F. Nitschké, Dissertation, Uni München (198o).

/54/ a) R.A. Haefer, "Kryo-Vakuumtechnik", Springer Verlag, Berlin (1981).

b) R.A. Haefer, J.Phys.E: Sci.Instruments 14 (1981) 273.

/55/ H.L. von Cube, "Lehrbuch der Kältetechnik", Band 1, C.F. Müller Karlsruhe (1981).

/56/ W.E. Gifford, Cryogenics 1o (197o) 23.

/57/ P. Grassmann, Kältetechnik 19 (1967) 158.

/58/ W.E. Gifford, Adv.Cryog.Eng. 11 (1966) 152.

/59/ W.E. Gifford, H.O. Mc Mahon, Adv.Cryog.Eng. 5 (196o) 354.

/6o/ H.O. Mc Mahon, Cryogenics 1 (1961) 65.

/61/ H.O. Mc Mahon, W.E. Gifford; "Problems of low temperature physics and thermodynamics" Vol. 2 S. 15-27, Pergamon Press N.Y. (196o).

/62/ W.E. Gifford, T.E. Hoffmann, "Adv.Cryog.Eng. 6 (1961) 82.

/63/ W.E. Gifford, E.M. Withjack, Adv.Cryog.Eng. 14 (1969) 361.

/64/ P.W. Palmberg, Surf.Sci. 25 (1971) 598.

/65/ A. Ignatiev, T.N. Rhodin, Surf.Sci. 3o (1972) 573.

/66/ P.B. Needham, T.J. Driscoll, N.G. Rao, Appl.Phy.Lett. 21 (1972) 5o2.

/67/ H.S. Green, C.A. Hurst, "Order-Disorder Phenomena", Wiley, N.Y. (1964).

/68/ A. Clark, "The theory of adsorption and catalysis" Academic Press N.Y. (197o).

/69/ C.W. Leming, G.L. Pollack, Phys.Rev. B2 (197o) 3323.

/7o/ M. Procop, J. Völter, Surf.Sci. 47 (1975) 514.

/71/ R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, Surf.Sci. 99 (198o) 32o.

/72/ R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, M. van Hove, J.Chem. Phys. 73 (198o) 2984.

/73/ K. Christmann, J.E. Demuth, Surf.Sci. 12o (1982) 291.

/74/ S. Daiser, K. Wandelt, in Vorbereitung.

/75/ L.O. Werne, T. Bergmark, K. Siegbahn, Physica Scripta 6 (1972) 141.

/76/ G. Kaindl, T.C. Chiang, D.E. Eastman, F.J. Himpsel, Phys.Rev.Lett. 45 (198o) 18o8.

/77/ K. Jacobi, H.H. Rotermund, Surf.Sci. 116 (1982) 435.

/78/ H.H. Rotermund, K. Jacobi, Solid State Comm. 44 (1982) 493.

/79/ G. Ehrlich, F.G. Hudda, J.Chem.Phys. 3o (1959) 493.

/8o/ a) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Appl.Phys. Lett. 4o (2) (1982) 178.

b) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys.Rev. Lett. 49 (1982) 57.

c) G. Binnig, H. Rohrer, Surf.Sci. 126 (1983) 236.

d) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys.Rev. Lett. 5o (1983) 12o.

e) G. Binnig, H. Rohrer, Phys.Bl. 39 (1983) 16.

f) J. Fricke, Physik in unserer Zeit Nr. 4 (1982) 123.

/81/ K. Horn, C. Mariani, L. Cramer, Surf.Sci., zur Veröffentlichung eingereicht.

/82/ U. Bardi, A. Glachant, M. Bienfait, Surf.Sci. 97 (198o) 137.

/83/ A. Glachant, U. Bardi, Surf.Sci. 87 (1979) 187.

/84/ M.D. Thompson, H.B. Huntington, Surf.Sci. 116 (1982) 522.

/85/ M.J. Dresser, T.E. Madey, J.T. Yates, Surf.Sci. 42 (1974) 533.

/86/ G. Ertl, T.N. Rhodin, "The nature of the surface chemical bond", North-Holland Publish.Co., Amsterdam (1979).

/87/ W.K. Burton, F.C. Franck, N. Cabrera, Phil.Trans.Royal Soc. London A 243 (1951) 299.

/88/ A. Thomy, X. Duval, J. Regnier, Surf.Sci.Reports 1 (1981) 1.

/89/ J. Suzanne, J.P. Coulomb, M. Bienfait, Surf.Sci. 44 (1974) 141.

/9o/ P.S. Schabes-Retchkiman, J.A. Venables, Surf.Sci. 1o5 (1981) 536.

/91/ J. Unguris, L.W. Bruck, E.R. Moog, M.B. Webb, Surf.Sci. 1o9 (1981) 522.

/92/ J. Suzanne, J.P. Coulomb, M. Bienfait, Journal of Crystal growth 31 (1975) 87.

/93/ A. Glachant, M. Jaubert, M. Bienfait, G. Boato, Surf. Sci. 115 (1981) 219.

/94/ J.D. Weeks, Phys.Rev. B26 (1982) 3998.

/95/ R. Pandit, M. Schick, M. Nortes, Phys.Rev. B26 (1982) 5112.

/96/ R. Opila, R. Gomer, Surf.Sci. 112 (1982) 1

/97/ G.W. Castellan, "Physical Chemistry", Addison-Wesley Publish.Co., Menlo Park (1971) S. 785.

/98/ E. Sommer, H.J. Kreuzer, Physical Review B26 (1982) 4o94.

/99/ B.F. Mason, B.R. Williams, Phys.Rev.Lett. 46 (1981) 1138.

/1oo/ B.G. Baker, J.Chem.Phys. 45 (1966) 2694.

/1o1/ K. Clusius, L. Riccoboni, Z.Physik.Chemie B38 (1937) 81.

/1o2/ J.F. Herbst, Physical Review B15 (1977) 372o.

/1o3/ M. Surman, S.R. Barc, P. Hofmann, D.A. King, Surf.Sci. 126 (1983) 349.

/1o4/ G.A. Somorjai, R.W. Joyner, B. Lang, Proc.Roy.Soc. (London) A331 (1972) 335.

/1o5/ D.W. Blakely, G.A. Somorjai, Journal of Catalysis 42 (1976) 181.

/1o6/ J.L. Gland, B.A. Sexton, G.B. Fisher, Surf.Sci. 95 (198o) 587.

/1o7/ J.L. Gland, Surf.Sci. 93 (198o) 487.

/1o8/ G.B. Fisher, B.A. Sexton, J.L. Gland, J.Vac.Sci.Technol. 17 (198o) 144.

/1o9/ a) R. Mc Clellan, F. Mc Feely, J.L. Gland, Surf.Sci. 123 (1983) 188.

b) R. Mc Clellan, J.L. Gland, F. Mc Feely, J. of Electron Spectroscopy a. Rel. Phenomena 29 (1983) 213.

/11o/ H. Niehus, G. Comsa, Surf.Sci. 93 (198o) L147.

/111/ J.G. Segner, Dissertation, Uni München (1982).

/112/ N. Avery, Chemical Physics Letters 96 (1983) 371.

/113/ J. Küppers, G. Ertl, Surf.Sci. 77 (1978) L647.

/114/ J. Rüstig, Dissertation, Uni München (1982).

/115/ P. Norton, Surf.Sci. 47 (1975) 98.

/116/ a) C.T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, Surf.Sci. 1o7 (1981) 22o.

b) H. Kuipers, Dissertation, Uni München (198o).

/117/ H. Ibach, Surf.Sci. 53 (1975) 444.

/118/ W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers, H. Haberland, Surf.Sci. 13o (1983) 245.

/119/ T.M. Gentle, E.L. Muetterties, J. of Physical Chemistry 87 (1983) 2469.

/12o/ J.C. Bertolini, J. Massardier, G. Dalmai-Imelik, J.C.S. Faraday Trans. I 74 (1978) 172o.

/121/ S. Lehwald, H. Ibach, Surf.Sci. 89 (1979) 425.

/122/ S. Lehwald, W. Erley, H. Ibach, H. Wagner, Chemical Physics Letters 62 (1979) 36o.

/123/ P. Hoffmann, K. Horn, A.M. Bradshaw, Surf.Sci. 1o5 (1981) L26o.

/124/ G.L. Nyberg, N.V. Richardson, Surf.Sci. 85 (1979) 335.

/125/ D.R. Lloyd, C.M. Quinn, N.V. Richardson, Solid State Comm. 23 (1977) 141.

/126/ J.E. Demuth, D.E. Eastman, Phys.Rev.Letters 32 (1974)11.

/127/ J.A. Sell, A. Kuppermann, Chem.Physics 33 (1978) 367.

/128/ J.M. Hollas, "High Resolution Spectroscopy" Butterworth (London) (1982) S. 469f.

/129/ T.E. Fischer, S.R. Kelemen, H.P. Bonzel, Surf.Sci. 64 (1977) 157.

/13o/ T.E.Fischer, S.R. Kelemen, Surf.Sci. 74 (1978) 47.

/131/ D.R. Lloyd, F.P. Netzer, Surf.Sci. 129 (1983) L249.

/132/ J.E. Demuth, H. Ibach, Surf.Sci. 78 (1978) L238.

/133/ G. Broden, T. Rhodin, W. Capehart, Surf.Sci. 61 (1976) 143.

/134/ J.E. Demuth, Surf.Sci. 93 (198o) 127.

/135/ K. Horn, A.M. Bradshaw, K. Jacobi, J.Vac.Sci.Technol. 15 (1978) 575.

/136/ N.J. Dinardo, J.E. Demuth, P. Avouris, Phys.Rev.B 27 (1983) 5832.

/137/ W.E. Palke, W.N. Lipscomb, JACS 88 (1966) 2384.

/138/ W.L. Jörgensen, L. Salem, "Orbitale organischer Moleküle", Verlag Chemie (1974) S. 66f.

/139/ J.E. Demuth, IBM J.Res.Develop. 22 (1978) 265.

/14o/ J.E. Demuth, Chemical Phys.Letters 45 (1977) 12.

/141/ L.L. Kesmodel, R.C. Baetzold, G.A. Somorjai, Surf.Sci. 66 (1977) 299.

/142/ G. Casalone, M.G. Cattania, M. Simonetta, Surf.Sci. 1o3 (1981) L121.

/143/ D.A. Outka, C.M. Friend, S. Jorgensen, R.J. Madix, JACS 1o5 (1983) 3468.

/144/ W. Sesselmann, Dissertation, Uni München (1983).

/145/ M.A. Barteau, R.J. Madix, Proc.ECOSS 3, Cannes (1980) S. 448.

/146/ M.A. Barteau, R.J. Madix, Surf.Sci. 115 (1982) 355

/147/ E.M. Stuve, R.J. Madix, B.A. Sexton, Surf.Sci. 123 (1982) 491.

/148/ R.J. Madix, Appl. of Surf.Sci. 14 (1982) 41.

/149/ M.R. Albert, L.G. Sneddon, W. Eberhardt, F. Greuter, T. Gustafsson, E.W. Plummer, Surf.Sci. 120 (1982) 19.

/150/ A.M. Baro, H. Ibach, J.Chem.Phys. 74 (1981) 4194.

/151/ J.A. Gates, L.L. Kesmodel, Surf.Sci. 124 (1983) 68.

/152/ N.C.V. Costa, D.R. Lloyd, P. Brint, T.R. Spalding, W.K. Pelin, Surf,Sci. 107 (1981) L379.

/153/ L.H. Dubois, D.G. Castner, G.A. Somorjai, J.Chem.Phys. 72 (1980) 5234.

/154/ J.E. Demuth, Surf.Sci. 69 (1977) 365.

/155/ J.C. Bertolini, B. Tardy, Proc. IX JVC - V JCSS, Madrid (1983) S. 66.

/156/ J.E. Demuth, Surf.Sci. 84 (1979) 315.

/157/ E.L. Muetterties, M.C. Tsai, S.R. Kelemen, Proc.Natl. Acad.Sci. USA 78 (1981) 6571.

/158/ N.D. Lang, A.R. Williams, Phys.Rev. B25 (1982) 294o.

/159/ B.J. Waclawski, J.F. Herbst, Phys.Rev.Lett. 35 (1975) 1594.

/16o/ a) G. Doyen, K. Wandelt, private Mitteilung.

b) B. Gumhalter, Surf.Sci. 95 (198o) L263.

/161/ M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. Mc Quillan, Chemical Physics Letters 26 (1974) 163.

/162/ M.G. Albrecht, J.A. Creighton, JACS 99 (1977) 5215.

/163/ I. Pockrand, "Surface Enhanced Raman Vibrational Studies at Solid/Gas Interfaces", Habilitationsschrift, Uni Düsseldorf (1983), wird veröffentlicht in "Springer Tracts of Modern Physics".

/164/ A. Otto, Applications of Surf.Sci. 6 (198o) 3o9.

/165/ R. Dornhaus, "Surface Enhanced Raman Spectroscopy", Festkörperprobleme XXII (1982) 2o1.

/166/ A. Otto, "Surface Enhanced Raman Scattering, Classical and Chemical Origins", in "Light Scattering in Solids IV" Topics in Applied Physics, Springer, Berlin (1983).

/167/ I. Pockrand, A. Otto, Applications of Surf.Sci. 6 (198o) 362.

/168/ "Surface-enhanced Raman effect", Physics today 4 (198o) 18.

/169/ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, "Schwingungsspektroskopie", Thieme Verlag Stuttgart (1982).

/17o/ J.E. Rowe, C.V. Shank, D.A. Zwemer, C.A. Murray, Physical Review Letters 44 (198o) 177o.

/171/ P.N. Sanda, J.M. Warlaumont, J.E. Demuth, J.C. Tsang, K. Christmann, J.A. Bradley, Physical Review Letters 45 (198o) 1519.

/172/ J.E. Demuth, P.N. Sanda, J.M. Warlaumont, J.C. Tsang, K. Christmann, Proc. 2nd International Conf. of Vibrations at Surfaces, Plenum Press N.Y. (1982) S. 341.

/173/ V.V. Marinyuk, R.M. Lazorenko-Manevich, Y.M. Kolotyrkin, Solid State Comm. 43 (1982) 721.

/174/ D.A. Zwemer, C.V. Shank, J.E. Rowe, Chemical Physics Letters 73 (198o) 2o1.

/175/ T.H. Wood, D.A. Zwemer, C.V. Shank, J.E. Rowe, Chemical Physics Letters 82 (1981) 5.

/176/ G.L. Eesley, Physics Letters 81A (1981) 193.

/177/ T.E. Furtak, D. Roy, Physical Review Letters 5o (1983) 13o1.

/178/ H. Seki, M.R. Philpott, J.Chem.Physics 73 (198o) 5376.

/179/ H. Seki, J.Vac.Sci.Technol. 18 (1981) 633.

/18o/ H. Seki, J.Chem.Physics 76 (1982) 4412.

/181/ H. Seki, Solid State Communications 42 (1982) 695.

/182/ M. Udagawa, C.C. Chou, J.C. Hemminger, S. Ushioda, Phys.Rev. B23 (1981) 6843.

/183/ a) A. Campion, D.R. Mullins, Chem.Phys.Letters 94 (1983) 576.

b) A. Campion, J. of Electron Spectroscopy a. Rel. Phenomena 29 (1983) 397.

/184/ I. Pockrand, Surface Science 122 (1982) L569.

/185/ B. Pettinger, M.R. Philpott, J.G. Gordon II, Surface Science 1o5 (1981) 469.

/186/ T.H. Wood, M.V. Klein, J.Vac.Sci.Technol. 16 (1979) 459.

/187/ C.Y. Chen, E. Burstein, S. Lundquist, Solid State Communications 32 (1979) 63.

/188/ C.Y. Chen, I. Davoli, G. Ritchie, E. Burstein, Surf. Sci. 1o1 (198o) 363.

/189/ I. Pockrand, C. Pettenkofer, A. Otto, J.Electron Spectroscopy Relat. Phenom. 29 (1983) 4o9.

/19o/ J.C. Tsang, J.R. Kirtley, T.N. Theis, J.Chem.Phys. 77, (1982) 641.

/191/ J. Gersten, A. Nitzan, J.Chem.Physics 73 (198o) 3o23.

/192/ T.H. Wood, Physical Review B24 (1981) 2289.

/193/ A. Otto, Physical Review B27 (1983) 5132.

/194/ T.H. Wood, Physical Review B27 (1983) 5137.

/195/ a) J. Behm, C.R. Brundle, K. Wandelt, Vh.Dt.Phys.Ges. 4 (1983) 82o.

/195/ b) J. Behm, C.R. Brundle, K. Wandelt, Proc. IX JVC - V JCSS, Madrid (1983) S. 19.

/196/ a) E.V. Albano, Dissertation, Universität La Plata (Argentinien) 1980.

b) B.E. Nieuwenhuys, Dissertation, Universität Leiden (Niederlande) 1974.

/197/ D. Dayal, P. Rudolf, P. Wißmann, Thin Solid Films 79, (1981) 193.

/198/ Handbook of Chemistry and Physics, 63rd Edition (1982/83) CRS Press S.E 78.

/199/ A.W. Dweydari, C.H.B. Mee, Phys.Status Solidi A, 17 (1973) 247.

/200/ R. Smoluchowski, Phys.Rev. 60 (1941) 661.

/201/ J. Eickmans, A. Goldmann, A. Otto, Surf.Sci. 127 (1983) 153.

/202/ J.V. Sanders "Structure of evaporated metal films" in: "Chemisorption and Reactions on metallic films", Academic Press, N.Y. (1971).

/203/ J.G. Allpress, J.V. Sanders, Journal of catalysis 3 (1964) 528.

/204/ Ag wurde unter identischen experimentellen Bedingungen auf eine Pd(100)-Oberfläche bei RT aufgedampft. Das LEED Bild zeigte eine ungestörte Ag(100)-Struktur (vgl. auch /252/).Xe UPS Spektren wurden bei gleicher Auflösung und tiefen Temperaturen (T=60K) aufgenommen. Die Halbwertsbreite des Xe $5p_{1/2}$-Peaks wurde sowohl in der 1. als auch in der 2. Xe Schicht zu 0.35 eV auf

dieser homogenen Ag(1oo)-Oberfläche gemessen.

/2o5/ K. Wandelt, J. Hulse, J. of Chemical Physics, im Druck.

/2o6/ J. Unguris, L.W. Bruch, E.R. Moog, M.B. Webb, Surf.Sci. 87 (1979) 415.

/2o7/ J.E. Demuth, K. Christmann, P.N. Sanda, Chemical Physics Letters 76 (198o) 2o1.

/2o8/ S.R. Kelemen, A. Kaldor, Chemical Physics Letters 73 (198o) 2o5.

/2o9/ B.J. Bandy, D.R. Lloyd, N.V. Richardson, Surf.Sci. 89 (1979) 344.

/21o/ M.N. Piancastelli, G. Margaritondo, J.E. Rowe, Solid State Commun. 45 (1983) 219.

/211/ F.P. Netzer, J.U. Mack, J.Chem.Physics 79 (1983) 1o17.

/212/ F.P. Netzer, J.U. Mack, Chemical Physics Letters 95 (1983) 492.

/213/ F.P. Netzer, E. Bertel, J.A.D. Matthew, Surf.Sci. 92 (198o) 43.

/214/ W. Niessen, G.H.F. Diercksen, L.S. Cederbaum, Chemical Physics 1o (1975) 345.

/215/ H. Seki, T.J. Chuang, Chemical Physics Letters 1oo (1983) 393.

/216/ T.J. Chuang, H. Seki, Physical Review Letters 49 (1982) 382.

/217/ T.J. Chuang, J. of Elec.Spec. and Rel.Ph. 29 (1983) 125.

/218/ J.E. Demuth, P.N. Sanda, Physical Review Letters 47 (1981) 57.

/219/ D. Schmeisser, J.E. Demuth, Ph. Avouris, Chemical Physics Letters 87 (1982) 324.

/22o/ Ph. Avouris, J.E. Demuth, J.Chem.Physics 75 (1981) 4783.

/221/ T.E. Furtak, S.H. Macomber, Chemical Physics Letters 95 (1983) 328.

/222/ H. Ueba, Surface Science 129 (1983) L267.

/223/ A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, Ü. Ertürk, C. Pettenkofer, Surface Science, zur Veröffentlichung eingereicht.

/224/ A. Otto, J. of Elec.Spec. a.Rel.Phen. 29 (1983) 329.

/225/ B.N.J. Persson, Chemical Physics Letters 82 (1981) 561.

/226/ K. Arya, R. Zeyher, Physical Rev. B24 (1981) 1852.

/227/ F.J. Adrian, J. of Elec.Spec. and Rel.Phen. 29 (1983) 349.

/228/ N. Garcia, persönliche Mitteilung.

/229/ H.D. Ladouceur, D.E. Tevault, R.R. Smardzewski, J.Chem. Phys. 78 (1983) 98o.

/23o/ I. Pockrand, J. of Elec. Spec. and Rel. Phenomena 29 (1983) 357.

/231/ R.T. Morrison, R.N. Boyd, Lehrbuch der organ.Chemie, Verlag Chemie,(Weinheim) (1978) S. 362.

/232/ I. Pockrand, A. Otto, Solid State Communications 35 (198o) 861.

/233/ Ü. Ertürk, I. Pockrand, A. Otto, Surf.Sci. 131 (1983) 367.

/234/ H. Ueba, Surf.Sci. 131 (1983) 347.

/235/ I. Pockrand, A. Otto, Solid State Communications 37 (1981) 1o9.

/236/ I. Pockrand, A. Otto, Solid State Communications 38 (1981) 1159.

/237/ G. Jander, E. Blasius, "Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie", Hirzel Verlag, Stuttgart (1973) S. 326f.

/238/ T.T. Chen, K.U. von Raben, J.F. Owen, R.K. Chang, B.L. Laube, Chemical Physics Letters 91 (1982) 494.

/239/ P.C. Lee, D. Meisel, Chemical Physics Letters 99 (1983) 262.

/24o/ D.A. King, J.Vac.Sci.Technol. 17 (198o) 241.

/241/ J.M. Blakely, "Introduction to the Properties of Crystal Surfaces", Pergamon Press, Oxford (1973) S. 211.

/242/ P.G. Shewmon, "Diffusion in Solids", Mc Graw-Hill, N.Y. (1963) S. 61.

/243/ P.W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University Press (1982) S. 9o8.

/244/ B. Poelsema, L.K. Verheij, G. Comsa, Physical Review Letters 49 (1982) 1731.

/245/ M.W. Roberts, C.S. Mc Kee, "Chemistry of the Metal-Gas Interface", Clarendon Press, Oxford (1978) S. 95f.

/246/ J.W. Gadzuk, S. Holloway, C. Mariani, K. Horn, Physical Review Letters 48 (1982) 1288.

/247/ J.D. Weeks, "The roughening transition", NATO Advanced Study Institute, Geilo (Norwegen) (1979).

/248/ J.L. Gland, V.N. Korchak, Surf.Sci, 75 (1978) 733.

/249/ H. Hopster, H. Ibach, G. Comsa, J. of catalysis 46 (1977) 37.

/25o/ Diese Experimente werden in Zusammenarbeit mit IBM, San Jose (Kalif.) von E.V. Albano und H. Seki durchgeführt. Insbesondere der Einfluß der Porenblockade mit SERS inaktiven Adsorbaten auf den Raman-Verstärkungsfaktor ("enhancement factor") soll ausführlich untersucht werden.

/251/ Y. Mo, I. Mörke, P. Wachter, Surf.Sci. 133 (1983) L452.

/252/ P.W. Palmberg, T.N. Rhodin, J.Chem.Physics 49 (1968) 134.

/253/ S.S. Iha, J.C. Tsang, Physical Review B28 (1983) 4216.

/254/ R.S. Mikhail, E. Robens, "Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces", Wiley, N.Y. (1983) S.163.

/255/ G. Neumann, G.M. Neumann, "Surface Self-Diffusion of Metals", Diffusion Information Center (Editor: F.H. Wöhlbier), Solothurn (1972) S.56-58, S. 83.

/256/ J.M. Heras, E.V. Albano, Thin Solid Films 1o6 (1983) 275.

/257/ G.E. Rhead, Surface Science 47 (1975) 2o7.

/258/ P.L. Hall, D.F.R. Mildner, R.L. Borst, Appl.Phys.Lett. 43 (3) (1983) 252.

Anhang: Beschreibung des Computerprogrammes

R SPEC NEW

PHOTOELEKTRONEN (UPS) UND ENTFALTUNGSPROGRAMM

DIESES PROGRAMM ERLAUBT NEBEN ROUTINEOPERATTONEN BEI DER UPS-DATENVERARBEITUNG VOR ALLEM DIE ENTFALTUNG VON UPS-SPEKTREN. IN DIESEM PROGRAMM STEHEN 14 BUFFER ZUR VERFÜGUNG.

Das Programm wird gestartet mit folgenden Handhabungen:

1. Rechner, Schreiber und Bildschirm anschalten
2. GT ON tippen, anschließend RETURN drücken
   RETURN wird im folgenden immer mit r abgekürzt
   LEERTASTE wird durch einen kleinen Zwischenraum symbolisiert
3. Datum eingeben
4. SET USR NOSWAP r eintippen
5. FRU FPLT r eingeben: Es empfiehlt sich, diesen Befehl immer gleich am Anfang einzugeben, damit später geplottet werden kann
6. R SPEC r tippen: Jetzt können SPEC eigene Befehle eingetippt werden und dabei Spektren gezeigt, manipuliert, entfaltet und geplottet werden

ACHTUNG: DAMIT GLEICHZEITIG AUF DEM SCHIRM UND TELETYPE GEDRUCKT WIRD, TIPPT MAN CTRL E (=CONTROL E). DIES KANN DURCH EINEN WEITEREN CTRL E WIDERRUFEN WERDEN.

ALLGEMEINES: DER BEFEHL BESTEHT IMMER AUS 2 BUCHSTABEN, DENEN MEHRERE ZIFFERN IM BEREICH 1-14 NACHFOLGEN. FALLS ERFORDERLICH, WIRD DIE EINGEGEBENE OPERATION NACH NÄHERER INFORMATION FRAGEN.

DIE BEFEHLE IM EINZELNEN:

RE 1 PD4571 r Spektrum wird in Buffer 1 ohne

	Sockel eingelesen (nur für Files, die mit R SPEC aufgenommen wurden), andernfalls:
PD 1 PD4571 r	(für Files, die mit R UPS aufgenommen wurden)
SC 999 r	Schirm wird auf 999999 counts skaliert (Maximum ist 6stellig)
DI 4 r	Inhalt von Buffer 4 erscheint auf dem Bildschirm, (als durchgezogene Linie). Ist der Schirm vorher leer, dann wird er auf den erstangegebenen Buffer skaliert.
DI -3 r	Spektrum im Buffer 3 wird mit Pünktchen auf dem Schirm gezeigt
MU 5 -8 r	Inhalt von Buffer 5 wird mit -8 multipliziert, wenn nötig, wird die Skalierung geändert (die zweite Zahl kann sowohl + als auch - sein)
IN 1 2 r	2000 counts werden dem Buffer 1 zugezählt, es wird nicht neu skaliert (die zweite Zahl kann + und - sein)
AD 1 2 3 r	Inhalt von Buffer 1 wird dem Buffer 2 zugezählt. Wird ein dritter Buffer (hier 3) angegeben, so wird das Resultat in Buffer 3 eingespeichert, sonst bleibt das Resultat in Buffer 2
SU 1 2 3 r	Inhalt von Buffer 1 wird von Buffer 2 abgezogen. Bezüglich des 3.Buffers gilt sinngemäß die Erklärung bei AD also: SU 1 2 3 r: 2-1 in 3
TT r	Ausdruck der Daten, die mit R SPEC aufgenommen wurden (insgesamt 74 Charaktere)

UP 1 2 r	In Speicher 1 werden 2 Scans eingelesen Die Zeitkonstante ist fest vorgegeben Zeit/Punkt = 0.1 sec/Pkt Will man länger zählen pro count, muß man mehrere Sweeps durchführen. Im einzelnen frägt das Programm nach der Durchführung der anfangs eingegebenen Scans:
more ? 3 r	Man kann jetzt noch weitere Scans in Buffer einlesen (z.B. 3)
more ? r	Keine weiteren Scans werden eingelesen anschließend frägt Programm:
name ?	6 Charaktere können eingelesen werden (z.B. PD9781) dann wird gefragt:
title ?	70 Charaktere können maximal eingelesen werden
CL 1 2 r	Spektren 1 und 2 werden auf dem Schirm gelöscht
WI r	Alle Spektren auf dem Schirm werden gelöscht
ZR 1 2 3 r	Die Inhalte von den Buffern 1,2,3..... werden annulliert. Maximal können alle 14 Buffer gelöscht werden
MO 9 13 r	Inhalt von Buffer 9 wird in Buffer 13 transferiert
DR 1 5 r	Die 1. Ableitung vom Buffer 1 wird gebildet und gleichzeitig in Buffer 5 transferiert. In 1 verbleibt das ursprüngliche Spektrum
IT 1 5 r	Inhalt von Buffer 1 wird integriert, ansonsten gilt Entsprechendes wie bei DR 1 5

ES r width 5 r start 3.55 r	Die Abszisse des Bildschirms wird auf die Breite von 5 eV skaliert, der Anfang liegt bei 3.55 eV
EV 1 r....r	Nach dem Drücken des ersten RETURN erscheint auf dem Bildschirm die Raute des Lightpen. Ein Abszissenwert wird mit dem Lightpen ausgesucht. Das zweite RETURN legt den Wert fest, und eine senkrechte Gerade, die diesem Wert entspricht, bleibt auf dem Schirm zurück. Wird ein Buffer (hier z. B. 1) angegeben, dann wird die in dem Buffer befindliche Countrate für den ausgesuchten Abszissenwert auch gedruckt. Selbstverständlich muß ein ES schon vorher eingetippt worden sein
AR 1 r...r...r	Spektrum im Buffer 1 wird integriert (summiert) zwischen Abszissen, die mit dem Lightpen und dann RETURN festgelegt werden. Abszissenwerte und Fläche werden in KeV ausgedruckt. Vorher muß ES eingegeben worden sein. Ein Untergrundstrich wird hinterlassen.
DL r	Linien, die von EV und AR hinterlassen worden sind, werden gelöscht
LF 4 r	Erlaubt die Entfaltung von einem Spektrum. Das Resultat wird im Buffer 4 gespeichert. Die Kurven sind Lorentz-Funktionen. Das Programm fragt nach Angaben für die einzelnen Funktionen (?). Es muß zunächst ein Buffer angegeben werden. Danach kann entweder mit dem Lightpen oder Digital gearbeitet werden.

Lightpen: (?) 5 r.....r

Eine Lorentz-Funktion, deren Höhe und Position durch den Lightpen festgelegt werden, wird in Buffer 5 eingeschrieben. Die Summe von allen Lorentz-Funktionen erscheint in dem anfangs angegebenen Buffer (hier 4). Die Breite ist in diesem Fall auf 0.55 eV festgelegt.

SW 0.80 r

Wenn man eine andere Breite für die einzelnen Funktionen wünscht, gibt man vor LF 4 SW 0.80 ein. Das bedeutet, daß die Breite aller Lorentz- (und auch Gauß-) Funktionen sich ändert (hier auf 0.80 eV).

Digital: (?) 6 PO HI WI r

Eine Lorentzkurve wird mit den neuausgegebenen Daten gebildet. Sonstige Parameter bleiben unverändert. Dies bedeutet, daß für eine neue Funktion in Buffer 6 alle Daten eingetippt werden müßten.

Beispiel: Eine neue Lorentz-Funktion soll in Buffer 6 eingelesen werden. Man tippt:

(?) 6 PO HI WI r

Der Schirm frägt dann der Reihe nach Position, Höhe und Breite ab.

Also: (PO) Antwort: 6.24 r

(HI) Antwort: 3.71 r

(WI) Antwort: 0.75 r

Selbstverständlich kann man auch nur einen der obigen Parameter z.B. nur die Höhe eingeben. In der Praxis wird man meist so vorgehen, daß zunächst mittels Lightpen die Lorentz-Funktione

optimiert werden, und anschließend die Feinabstimmung mit Digital durchgeführt wird.

GF 7 r — Genauso wie LF, aber mit Gauß-Funktionen
Achtung: Funktion SW (siehe oben) beachten!

LD r — Daten von den benutzten Buffern werden ausgedruckt. Empfiehlt sich vor dem Plotten, damit die genauen Informationen von allen Lorentz-Funktionen nicht verloren gehen.
Achtung: Vor LD CTRL E drücken, damit die Daten auch auf Papier gedruckt werden.

PL 2 3 r — Erlaubt das Plotten von Spektren, die Zahlen 2 und 3 geben die Größe der Zeichnung in Einheiten von 5.5 cm an, hier also

2 mal 5.5 cm Breite

3 mal 5.5 cm Höhe

Danach frägt das Programm nach den gewünschten Buffern, also:

(?) 3 4 5 6 7 8 9 r

Diese Buffer werden nun geplottet. Die X-Skalierung entnimmt das Programm dem schon vorher eingegebenen ES. Die Y-Skalierung ergibt sich aus der am Schirm herrschenden Größe. Werden mehrere Buffer eingegeben, so wird die Zeichnung auf den ersten Buffer (bzgl. der Y-Skal.) skaliert. Die Reihenfolge der Buffer hat für das Plotten keine Bedeutung, nur für die Beschriftung. Je nach dem, ob man eine Beschriftung wünscht oder nicht, unterscheiden sich die nächsten Operationen. Falls Beschriftung gewünscht

wird, arbeitet man wie folgt:

Programm frägt:

annotate plot? Antwort: CTRL F (=Control F)

Y r

CTRL B (=Control B) r

Nach dem Eintippen des letzten Befehls kann man bereits mit anderen Spektren weiterarbeiten.

Falls keine Beschriftung des Plot gewünscht wird, arbeitet man wie folgt:

Programm frägt:

annotate plot? Antwort: CTRL F

r

CTRL B

In diesem Bereich des Programms muß man sich sehr streng an die Vorschrift der Reihenfolge von den einzelnen Befehlen halten, andernfalls steigt der Rechner aus dem Programm, und der Plot ist verloren und muß neu gestaltet werden.

Achtung (Praktischer Hinweis):

Vor dem Plotten den Schreiber immer in die rechte obere Ecke des Plotterpapiers einstellen (Blick von oben auf den Plotter)!

ST r — Unterbricht einen Plot, der Rest geht verloren. Man muß alle Buffer wieder neu einlesen.

BR 2 7 r — Funktion für die Helligkeit (Intensität) der einzelnen Kurven auf dem Schirm.

Hier wird das Spektrum in Buffer 2 mit der Intensität 7 gezeigt. Es gibt sieben Helligkeitsstärken: 0=am schwächsten
7=am intensivsten

Hinweis: Erst Funktion einlesen (z.B. DI -4) dann erst Helligkeitsfaktor (0-7) !

DV 1 2 r — Entspricht der Funktion UP. Bei der Aufnahme des Spektrums in Buffer 1 wird gleich die 1.Ableitung eingelesen. Hier werden 2 aufeinanderfolgende Scans durchgeführt.
Achtung: Die Countrate ist bei DV niedriger
Zeit/Punkt = 0.4 sec/Pkt
als bei UP. Ansonsten gilt Entsprechendes wie bei Befehl UP.

IG 6 1 r — Hier wird in Buffer 6 bei der Aufnahme des Spektrums schon das Integral eingelesen. Sonst genauso wie UP und DV.

CO PD3912 r — Funktion für Titelkorrektur (nur mit Spektren möglich, die mit R SPEC aufgenommen wurden). Man verfährt wie folgt:
Eingabe von CO Name r z.B. CO PD3912 r

HE 2 SAUBER r — alter Titel (falsche Bezeichnung) wird ausgedruckt

HE 1 SAUBER r — neuen, gewünschten Titel (richtige Bezeichnung) eingeben

TT r — Ausdruck der Daten als Kontrolle

Tabellarischer Lebenslauf

2o. März 1956	geboren in München als Sohn des Arztes Dr. Ludwig Daiser und seiner Ehefrau Luise Daiser (geb. Koch)
1962 - 1966	Grundschule in München (Volksschule an der Wilhelmstraße)
1966 - 1975	Gymnasium in München (Oskar-von-Miller Gymnasium)
Juni 1975	Abitur
November 1975	Beginn des Chemie-Studiums an der Ludwig-Maximilians-Universität München
Mai 1978	Diplom-Vorprüfung
Mai 198o	mündliche Diplom-Hauptprüfung an der Universität München
Juni 198o	Beginn der Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Ertl am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München
April 1981	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. K. Wandelt und Prof. Dr. G. Ertl am selben Institut
Mai 1981 - Mai 1983	Promotionsstipendium der Stiftung "Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie"